

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ  
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**FRANCISCO DE ASSIS ROCHA PEREIRA**

**ESTUDO DFT DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS  
E ÓPTICAS DO CRISTAL DA L-HISTIDINA MONOCLÍNICA**

TERESINA – PI

2020

**FRANCISCO DE ASSIS ROCHA PEREIRA**

**ESTUDO DFT DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS  
E ÓPTICAS DO CRISTAL DA L-HISTIDINA MONOCLÍNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química Teórica e computacional.

Orientador: Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho  
Co-orientador: Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão

TERESINA – PI

2020

**ESTUDO DFT DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS  
E ÓPTICAS DO CRISTAL DA L-HISTIDINA MONOCLÍNICA.**

**FRANCISCO DE ASSIS ROCHA PEREIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química Teórica e Computacional.

Aprovado em 29 de Setembro de 2020.

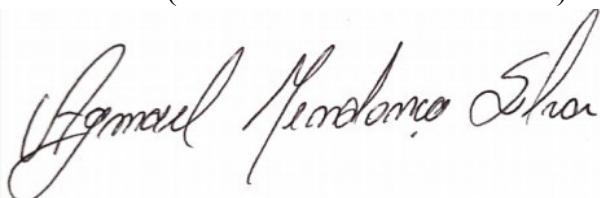
Membros da Banca:



---

Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho

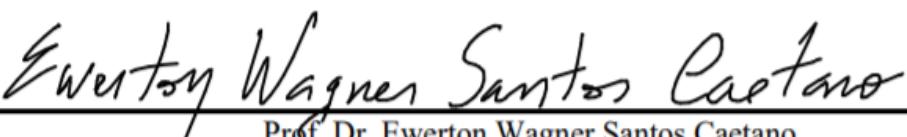
(Presidente da Banca – UESPI)



---

Prof. Dr. Agmael Mendonça Silva

(Membro Titular – UESPI)



---

Prof. Dr. Ewerton Wagner Santos Caetano

(Membro Titular – IFCE)

---

Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante

(Membro Suplente – UESPI)

TERESINA – PI

2020

*Dedico em primeiro lugar a Deus, a minha família.  
Em especial minha querida mãe, exemplo de mulher de luta  
e de muita fé, Maria Rocha, e ao meu querido pai,  
Francisco Pereira da Silva, exemplos de pessoas a serem  
seguidos.*

## **AGRADECIMENTOS**

---

- ❖ Em primeiro lugar quero agradecer a Deus por ter me dado o dom da vida, por ter me dado saúde, determinação, paciência, sabedoria, força e muita fé para superar todos os momentos difíceis enfrentados durante a realização deste trabalho, pois é possível sonhar e realizar quando se há fé;
- ❖ À minha querida mãe Maria Rocha, exemplo de mulher de luta e de muita fé sempre me ensinou as regras de convivências e valores, desde de cedo me incentivou aos estudos, ao meu querido pai Francisco Pereira da Silva, um grande exemplo pra mim de força, garra e determinação, aos meus irmãos Cleiton Patrício Rocha, Camila Rocha Rêgo e Mikaelle Rocha Rêgo pelo carinho, atenção e apoio que foi me dado;
- ❖ À minha namorada e companheira Kelcimara Santos Lopeez, pela paciência, compreensão, apoio e carinho;
- ❖ Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho pela competência, paciência, compreensão, dedicação e ao apoio de fazer desse trabalho se tornar realidade;
- ❖ À UFCG (Universidade Federal de Campina Grande) Campus - Cuité-PB pelo apoio técnico por intermédio da supervisão do Co-orientador Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão, pela excelente recepção e acolhimento no ambiente acadêmico da referida instituição;
- ❖ Ao Prof. Dr. Agmael Mendonça Silva por suas valiosas e preciosas contribuições, Prof. Dr. Ewerton Wagner Santos Caetano, Prof. Dr. Valder Nogueira Freire, Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante, Prof. Dr. José Joaquim de Sousa, Prof. Dr. Ricardo Gondim Sarmento Melo, Prof. Me. Kleuton Antunes Lopes Lima por suas valiosas colaborações neste trabalho.
- ❖ Ao grupo de pesquisa Física Teórica e Modelagem computacional (LFTMC) da UESPI-Campus Piripiri; Ao Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ);
- ❖ Ao Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos que me ajudou no momento que mais precisei, me ensinou a ser forte no mestrado, é um grande exemplo pra mim de competência, humildade e de ser humano a ser seguido;
- ❖ Ao Coordenador do PPGQ Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior;
- ❖ À CAPES/FAPEPI pelo apoio financeiro que foi dado durante todo o processo da pesquisa;
- ❖ Aos meus amigos(as) de mestrado Julielson dos Santos Sousa, Amanda Carolina Soares Jucá na qual tive a oportunidade de conhecer;
- ❖ Aos meus amigos conterrâneos Antônio José Carlos da Silva, João Guilherme Sena dos Santos, Welliton Silva Costa que tive a oportunidade conhecer;
- ❖ Também aos que ajudaram direta ou indiretamente na realização desse trabalho.

“O Senhor é minha Rocha, a minha cidadela, o meu libertador; o meu Deus, o meu rochedo em que me refugio; o meu escudo, a força da minha salvação o meu baluarte.”

(Salmos 18.2)

## RESUMO

---

Neste trabalho, realizamos um estudo teórico do cristal da L-histidina monoclinica que é um dos isômeros da histidina ( $C_6H_9N_3O_2$ ). A histidina é classificada como um aminoácido essencial, com a presença do anel imidazol na sua constituição, cuja a estrutura possui a capacidade de atuar como doador de próton, ou acceptor de prótons, ou atuando como reagente nucleófilo. Este aminoácido desempenha um papel químico e biológico fundamental nas estruturas e funções das proteínas, além de participar de reações de catálise enzimática, ou seja, a L-histidina, como aminoácido livre, catalisa e degrada vários ésteres e vem sendo aplicada no mecanismo de reação de uma série de enzimas como a ribonucleação pancreática, além de participar também de ligantes de íons metálicos com cobre, níquel, ferro e zinco. Este aminoácido está envolvido também na produção de glóbulos vermelhos e brancos, além de estar presente também na mielina de células nervosas cerebrais. Em particular, neste trabalho, estamos interessados em possíveis aplicações em Nanociência e Nanotecnologia. Assim, investigamos propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do cristal da L-histidina monoclinica por meio do formalismo DFT. Para tanto, empregamos o funcional de troca e correlação GGA, na parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof. Nossos cálculos apresentam *gap* principal eletrônico direto ao longo da direção D→D de valor 4.38eV, o que caracteriza o cristal investigado como um semicondutor de *gap* largo, obtivemos um menor valor de massas efetivas para o elétron e buraco de  $m_e = 3,44m_0$  e  $m_h = 3,06m_0$  ao longo das direções B→D e C→E, respectivamente.

**Palavras-chave:** DFT. L-histidina. Semicondutor de *gap* largo. Nanobioeletrônica. Optoeletrônica.

## ABSTRACT

---

In this work, we carried out a theoretical study of the monoclinic L-histidine crystal, which is one of the isomers of histidine ( $C_6H_9N_3O_2$ ). Histidine is classified as an essential amino acid, with the presence of the imidazole ring in its constitution, whose structure has the capacity to act as a proton donor or proton acceptor or acting as a nucleophilic reagent. This amino acid plays a fundamental chemical and biological role in the structures and functions of proteins, in addition to participating in enzymatic catalysis reactions ie L-histidine as a free amino acid catalyzes and degrades various esters and has been applied in the reaction mechanism of a series of enzymes such as pancreatic ribonucleation, in addition to also participating in metal ion binders with copper, nickel, iron and zinc, and this amino acid is also involved in the production of red and white blood cells and is also present in the myelin of brain nerve cells . In particular, in this work, we are interested in possible applications in Nanoscience and Nanotechnology. Thus, we investigate structural, electronic and optical properties of the monoclinic L-histidine crystal by means of DFT formalism. For this, we use the GGA exchange and correlation function, in the parameterization of Perdew, Burke and Ernzerhof. Our calculations present a direct electronic main *gap* along the  $D \rightarrow D$  direction of 4.38eV, which characterizes the investigated crystal as a wide *gap* semiconductor, we obtained a lower effective mass value for the electron and hole of  $m_e = 3,44 m_0$  and  $m_h = 3,06 m_0$  along directions  $B \rightarrow D$  and  $C \rightarrow E$ , respectively.

**Keywords:** DFT. L-histidine. Wide *gap* semiconductor. Nanobioelectronics. Optoelectronics.

## LISTA DE FIGURAS

---

- Figura 1** - (a) Molécula da L-histidina monoclinica. Os átomos, constituintes da molécula Oxigênio (vermelho), Nitrogênio (azul), Carbono (cinza) e Hidrogênio (branco); (b) Célula unitária do cristal da L-histidina monoclinica; (c) Vista dos planos formados pelas moléculas L-histidina monoclinica ..... 30
- Figura 2** - Variação da energia total da célula unitária do cristal da L-histidina em função dos desvios do parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ , em relação aos parâmetros otimizado...33
- Figura 3** - Primeira zona de Brillouin do cristal da L-histidina monoclinica. Estão indicados convenientemente os pontos de alta simetria da rede recíproca ..... 35
- Figura 4** - a) Estrutura de bandas eletronica de Kohn-Sham do cristal da L-histidina monoclinica no intervalo de bandas de energia compreendido entre -22,5 eV à 15 eV (superior). O cristal da L-histidina monoclinica apresenta *gap* principal direto, ao longo da direção D→D, com valor da ordem de 4.38eV. Além disso, estrutura apresenta *gaps* secundários indiretos da ordem de 4,47 eV, 4,56 eV e 4,59 eV aos longos dos caminhos B→D,  $\alpha_2\rightarrow\beta_2$ ,  $\alpha_1\rightarrow\beta_1$ , respectivamente, e direto da ordem de 4,66 eV ao longo do caminho Z→Z (inferior). b) DOS do cristal da L-histidina monoclinica no intervalo de bandas de energia compreendido entre -22,5 eV à 15 eV (superior) para os orbitais  $s$  (vermelho) e  $p$  (preto). Próximo das bandas de valência e condução observa-se uma predominância do orbital  $p$  (inferior). c) DOS do cristal L-histidina monoclinica para o grupo funcional carboxílico (púrpura) e cadeia lateral (azul) no intervalo de bandas de energia compreendido entre -22,5 eV a 15 eV (superior), indicando que os átomos e orbitais que contribuem na vizinhança da banda de valência e condução são  $C1p$ ,  $C5p$ ,  $O1p$ ,  $O2p$ ,  $C6p$ ,  $C4p$ ,  $C5p$  (inferior)..... 36
- Figura 5** - Massa efetiva dos portadores de carga (elétrons / buracos) do cristal da L-histidina monoclinica. Destacamos que a menor massa para o elétron e buraco são  $m_e=3.44 m_0$  e  $m_h=3.06 m_0$ , ao longo das direções B→D e C→E, respectivamente. Este resultado indica viabilidade de transporte de tais portadores. A figura não está em escala ao longo do eixo x ..... 38
- Figura 6** - Banda de valência e de condução para as direções especiais perpendicular e paralela ao longo do plano molecular da L-histidina monoclinica, como indicados na figura 03. a) Banda de valência indica, para a direção perpendicular (barra cinza) e paralela (barra preta), uma massa efetiva  $m_h=3.92 m_0$  e  $m_h=15.33m_0$ , respectivamente. b) Banda de condução, para a direção perpendicular (barra cinza) e paralela (barra preta), uma massa efetiva  $m_e=7.53m_0$  e  $m_e=4.16m_0$ , respectivamente. A massa efetiva é inversamente proporcional à largura da banda da banda de energia. As direções com menor valores de massa efetiva se mostram mais favoráveis à condução eletrônica..... 39

- Figura 7** - Densidades parciais de estado eletrônicos (PDOS) a) para os átomos C,O,N e H e b) para os grupos funcional carboxílico, amina, anel e cadeia lateral, ambos para o cristal da L-histidina monoclinica no intervalo de energia compreendido entre - 21.25eV à 12.25 eV. Os orbitais contribuintes são *s* e *p* com maior contribuição para o orbital *p* para os átomos de C, O e N, e grupos carboxílico, amina, anel e cadeia lateral. A única exceção é para o átomo de H que contribui apenas com orbital *s* ..... 40
- Figura 8** - Função dielétrica do cristal da L-histidina monoclinica, mostrando a parte real (preto) e imaginária (vermelha) para os planos incidentes 100, 010, 001, 512 (perpendicular), 105 (paralelo) e amostra policristalina. Os planos de incidência se mostram anisotrópicos a função dielétrica do cristal, com exceção dos planos 001 e 105 (paralelo) que apresentam um certo grau de isotropia..... 42
- Figura 9** - Absorção óptica do cristal da L-histidina monoclinica para os planos incidentes 100, 010, 001, 512 (perpendicular), 105 (paralelo) e amostra policristalina.Os planos de incidência se mostram anisotrópicos com respeito a absorção óptica do cristal, com exceção dos planos 512 (perpendicular) e 105 (paralelo) que apresentam um certo grau de anisotropia ..... 43

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1</b> - Desvios relativos obtidos a nível GGA da célula unitária do cristal da L-histidina: $x$ , $y$ e $z$ são valores relativos aos parâmetros de rede $a$ , $b$ e $c$ do cristal dado em (Å)	31
<b>Tabela 2</b> - Comprimentos de ligações obtidos a nível GGA do cristal da L-histidina em (Å).....	32
<b>Tabela 3</b> - Cargas atômicas de Milliken e Hirshfeld da molécula do cristal da L-histidina monoclínica .....	34

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

---

**DFT** – *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade);

**DOS** – *Density of States* (Densidade de Estados);

**LDA** – *Local Density Approximation* (Aproximação de Densidade Local);

**GAP** – Energia mínima necessária para a transição da banda de valência para a banda de condução;

**GGA** – *Generalized Gradient Approximation*;

**HF** – Hartree – Fock;

**HK** – Hohenberg – Konh;

**$m_e$**  – Massa do elétron;

**$m_h$**  – Massa do buraco;

**$\nabla$**  – Operador Laplaciano;

**PDOS** – *Partial Density of States* (Densidade de Estados Parcial)

**$\psi$**  – Psi;

**ZB** – Zona de Brillouin.

# SUMÁRIO

---

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
1.1 Aminoácidos.....	15
1.2 L-Histidina .....	16
1.3 Cristais de Aminoácidos.....	18
1.4 Teorema de Bloch e Primeira Zona de Brillouin.....	19
1.5 Química Quântica Computacional.....	20
1.6 Objetivos .....	22
1.6.1 <i>Geral</i> .....	22
1.6.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....	22
<b>CAPÍTULO 2 - MÉTODO COMPUTACIONAL.....</b>	<b>23</b>
2.1 Teoria do Funcional da Densidade .....	23
2.2 Densidade Eletrônica.....	24
2.3 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	25
2.3.1 <i>Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn</i> .....	25
2.3.2 <i>Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn</i> .....	25
2.4 Ansatz de Kohn Sham.....	26
2.5 Formalismo de Kohn Sham.....	27
2.6 Funcional de Troca e Correlação.....	27
2.6.1 <i>Aproximação de Densidade Local (LDA)</i> .....	28
2.6.2 <i>Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)</i> .....	28
2.7 Implementação Computacional.....	29
<b>CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>30</b>
3.1 Propriedades Estruturais.....	30
3.1.1 <i>Parâmetros de Rede</i> .....	31
3.1.2 <i>Posições Atômicas</i> .....	32
3.1.3 <i>Comprimentos e Ângulos de ligações</i> .....	32
3.1.4 <i>Energia Versus Parâmetros de Rede</i> .....	32
3.2 Propriedades Eletrônicas .....	33
3.2.1 <i>Análise de população de cargas</i> .....	33
3.2.2 <i>Estrutura de Bandas e Densidade de Estados (DOS)</i> .....	35
3.2.3 <i>Massas efetivas</i> .....	37

3.2.4 <i>Densidade de Estados Eletrônicos Parciais (PDOS)</i> .....	39
3.3 Propriedades Ópticas.....	41
3.3.1 <i>Função Dielétrica</i> .....	41
3.3.2 <i>Absorção Óptica</i> .....	42
<b>CAPÍTULO 4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>44</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>46</b>

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

---

### 1.1 Aminoácidos

Os aminoácidos (AAs) são as unidades orgânicas fundamentais na formação das proteínas, sendo moléculas indispensáveis para a vida. A união de aminoácidos se dá através de uma ligação peptídica, ligação que se estabelece pela interação do grupo carboxílico de um aminoácido e do grupo amina de outro aminoácido [1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 15, 16, 17]. As proteínas desempenham papéis importantes nos seres vivos, como crescimento, regeneração de tecidos, transporte de nutrientes, dentre outras [2, 14, 18]. Os químicos europeus no século XIX foram os pioneiros no estudo dos aminoácidos, desde então grandes avanços tem surgido para o entendimento dessas substâncias [16].

As estruturas espaciais dos aminoácidos foram postuladas por volta de 1891 por Fisher [10]. Já foram descobertos cerca de mais 700 aminoácidos [11, 13]. Dos quais apenas 20 tipos de aminoácidos aparecem no código genético, ou seja, são codificados na síntese de proteínas e conhecidos como proteinogênicos (os blocos construtores de proteínas) [12, 13, 16]. Além disso, as proteínas se diferem uma das outras pela sequência de aminoácidos [12].

Os aminoácidos se apresentam em sua forma, em geral, de íon dipolar [9, 11, 13, 16], participando de uma série de reações químicas nos organismos vivos, algumas destas sendo indispensáveis, até mesmo nos processos produtores de energia e atividade muscular [1, 6, 119]. Os aminoácidos atuam também como mensageiros e reguladores biológicos [3], podendo atuarem também como sinalizadores de processos pancreáticos e endócrinos [8, 12].

Os principais elementos químicos que compõem os aminoácidos são: carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O) e nitrogênio (N), sendo sua estrutura básica comum constituída por um grupo amino ( $\text{-NH}_3^+$ ) e por um grupo carboxílico ( $\text{-COO}^-$ ), ligados a um átomo de carbono ( $\text{C}\alpha$ ), que também está ligado por um átomo de hidrogênio (H) [3, 4, 5, 6, 14, 15]. Os aminoácidos se diferenciam um dos outros através de suas cadeias laterais distintas, em que o radical (R) é o principal responsável pelas suas características (propriedades físico-químicas) diversas como: variação na estrutura, tamanho da molécula, carga elétrica, etc. [1, 4, 5, 7, 9, 11,

12, 13, 14, 15, 16]. A maioria das bactérias e plantas podem sintetizar todos os 20 aminoácidos proteinogênicos [12,16]. Podemos encontrar alguns D-aminoácidos na parede celular bacteriana de micro-organismos, em alguns tipos de antibióticos e em plantas [3, 6, 12, 14, 16].

Os aminoácidos em solução aquosa apresentam comportamento anfótero, isto é, podendo atuar como base ou ácido. Esse comportamento de natureza dupla ocorre devido o grupo amina ( $\text{NH}_3^+$ ) e o grupo carboxila ( $\text{COO}^-$ ) por se ionizarem [1, 4, 10, 12, 13, 15, 16]. Do ponto de vista físico os aminoácidos apresentam alto ponto de fusão devido as ligações de hidrogênio existente entre os grupos  $\text{COO}^-$  e  $\text{NH}_3^+$  [1, 6, 13, 16, 17].

Os aminoácidos são classificados em essenciais e não essenciais. Os essenciais são obtidos através do consumo de alimentos, são eles: isoleucina, fenilalanina, lisina, leucina, metionina, treonina, triptofano, valina e histidina. Enquanto os aminoácidos sintetizados pelos seres vivos são chamados de aminoácidos não essências, sendo eles: Glicina, serina, asparagina, glutamina, cisteína, prolina, tirosina, arginina, ácido aspártico e ácido glutâmico e alanina [2, 4, 5, 6, 12, 16].

Os aminoácidos podem ser classificados também de acordo com a polaridade de suas cadeias laterais (R), que implica em suas diferentes propriedades, temos os aminoácidos polares, ou seja, carregado eletricamente, temos como exemplos: ácido glutâmico, lisina, arginina, ácido aspártico e a histidina. Quanto aos aminoácidos de cadeias não polares (apolares), podemos citar: glicina, alanina, valina, leucina, isoleucina, etc. [3, 4, 6, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 18].

Uma característica importante dos aminoácidos que apresentam atividade óptica, ou seja, são moléculas quirais por apresentar quatro grupos diferentes numa configuração tetraédrica ligados ao átomo de carbono  $\alpha$  que é assimétrico, e podem existir como enantiômeros, com exceção da glicina, cuja estrutura não apresenta atividade óptica. As moléculas quirais se diferem uma das outras apenas pelo o arranjo espacial dos átomos. Sendo diferenciadas pela propriedade física óptica, em dextrogiros (D, R, +) caso a polarização da luz seja girada no sentido horário, e levogiros (L, S, -), girado em sentido anti-horário [1,4,5, 6, 8, 13, 15, 16, 18].

## 1.2 L-Histidina

A histidina ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ ), é um dos vinte aminoácidos formadores das proteínas, podendo existir em duas formas isoméricas [20, 112]: a D-histidina e L-histidina, sendo apenas o isômero L bioativo. Este aminoácido é fundamental na produção de glóbulos vermelhos e brancos, sendo

usado no tratamento da anemia, de doenças alérgicas, artrite reumatoide e úlceras digestivas [21, 109, 111, 112]. Historicamente, a L-histidina foi primeiro isolada independentemente por A. Kossel e S. Handin em 1896 [22].

A L-histidina é classificada como aminoácido essencial, polar, cuja estrutura apresenta um grupo funcional imidazol na cadeia lateral. O imidazol presente neste aminoácido torna-o participante em reações catalisadas por enzimas e o seu estado protonado permite uma funcionalidade como ácido, enquanto a forma não protonada é nucleofílica, podendo funcionar como base, além de ser útil na estabilização conformacional das proteínas [23, 24].

A L-histidina é um dos nove aminoácidos que não pode ser sintetizado pelo organismo humano, sendo incorporada apenas pela dieta [25, 26, 27]. Além disso, este aminoácido essencial é importante em muitas funções biológicas, como o desenvolvimento e a manutenção da mielina, estrutura que envolve células nervosas, responsável pela comunicação do cérebro com o corpo e a regulação dos níveis de metais essenciais como zinco, ferro, cobre e níquel [28].

Nos últimos anos, a L-histidina tem despertado o interesse da comunidade científica tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Neste contexto, J. L. B. Faria *et al.* [21] investigaram amostras monocristalinas de cloridrato de L-histidina monohidratada por meio de espectroscopia Raman, visando o efeito da mudança de temperatura sobre o espectro vibracional. Y. Wang *et al.* [29] desenvolveram um método simples, não destrutivo, baseado em picos de impressões digitais de terahertz (THz), para análises rápidas *in situ* de L-histidina e  $\alpha$ -lactose em suplementos alimentares, apresentando resultados significativos com precisão de 94,8-110% e 98,9-110%, comparáveis às da cromatografia iônica para L-histidina e cromatografia líquida de alta performance para  $\alpha$  lactose, respectivamente.

Assim, para fins de comparação entre resultados experimentais e teóricos, Li Xu *et al.* [30] analisaram as vibrações de baixa frequência de cristais de L-histidina em um estado sólido puro e seu monohidrocloreto monohidratado, usando espectroscopia THz e cálculos DFT. Eles mostraram para as vibrações que existem diferenças significativas na porcentagem de contribuição média dos movimentos intermoleculares e nas distorções do ângulo diédrico do anel imidazol entre esses cristais. Em adição, N. L. John *et al.* [31] investigaram as propriedades espectroscópicas do complexo semiorgânico estável L-histidina tetrafluoroborato.

Dados experimentais e espectros simulados via DFT de IR e Raman, se mostraram em comum acordo, configurando que a estrutura de L-histidina tetrafluoroborato é um complexo estável que pode ser usado como um novo material emissor de luz violeta e que mostra pronunciadas características ópticas não-lineares, com potencial aplicação como limitador

óptico eficiente. Neste contexto, a literatura consta que moléculas e cristais da família L-histidina têm se apresentado efeito óptico não-linear, isto posto devido a presença do anel imidazol planar na estrutura, pois processos ópticos não-lineares envolvem o rápido movimento dos elétrons livres [31, 32, 33, 34, 35, 36]. Esta propriedade, comum aos cristais de aminoácidos [37, 38, 39, 40, 41, 42], revela que tais estruturas se apresentam como potenciais candidatos geradores de segundo harmônico, apontando outras aplicações como conversores de frequência, moduladores de luz, comutadores ópticos e armazenamento óptico de memória.

Outro fato que merece ser enfatizado é a baixa reatividade em estruturas como da L-histidina, devido a existência de anéis aromáticos, onde ocorre efeito de ressonância e a presença de corrente circulante nos anéis em decorrência da presença dos elétrons  $\pi$ . Cristais de L-histidina podem ser sintetizadas nas formas  $\alpha$  e  $\beta$ . Vale ressaltar que as estruturas moleculares são similares, diferenciando apenas quanto à simetria. Assim, a forma  $\alpha$  é ortorrômbica, enquanto que a forma  $\beta$  (metaestável) é monoclinica com dimensões da célula unitária sendo metade da forma  $\alpha$  [43, 44]. A histidina  $C_6H_9N_3O_2$  pode desempenhar importantes papéis em sítios ativos de enzimas e possui funções múltiplas nas interações moleculares com outros aminoácidos e proteínas, e com íons metálicos.

### 1.3 Cristais de Aminoácidos

Nos últimos anos, um crescente interesse nas propriedades estruturais e vibracionais de cristais de aminoácidos tem sido observado [10, 19, 46, 109, 131]. Uma propriedade dos aminoácidos que vem atraindo atenção de pesquisadores é a presença de polimorfismo [18]. Os cristais de aminoácidos quando submetidos a diferentes condições externas podem produzir polimorfos [10, 18, 19, 132]. Os cristais de aminoácidos estão servindo como modelos mais simples para o estudo de ligações de hidrogênio, que também estão presentes na estrutura secundária das proteínas, e essas ligações também desempenham funções importantes na estabilidade da estrutura cristalina [2, 18, 19, 48, 51, 52].

Nos cristais de aminoácidos estão presentes as forças de Van der Waals e de ligações de hidrogênios intermoleculares, sendo as forças responsáveis por ligar as moléculas de aminoácidos em uma rede espacial periódica tridimensional [3, 14]. É importante ressaltar que, os cristais de aminoácidos vêm se destacando em aplicações tecnológicas tais como: geração de segundo harmônico para laser, comunicação óptica, optoeletrônica, e no armazenamento de dados em materiais ópticos não-lineares [18, 49, 50, 51, 130]. Além disso, possuem outras

aplicações em osciladores paramétricos e como dispositivos que podem ser usados como biossensores em eletrônica [2, 18, 51, 52, 130]. Outra propriedade observada também da L-histidina é a transparência no visível e UV [14]. É importante frisar também que os cristais de aminoácidos podem apresentar outras propriedades como ferroelétricidade, piezoelectricidade e piroelétricidade [2, 18, 52, 130].

## 1.4 Teorema de Bloch e Primeira Zona de Brillouin

Um sólido cristalino é formado por átomos periodicamente dispostos em uma rede infinita chamada Rede de Bravais [53]. No estado cristalino os núcleos atômicos se encontram distribuídos periodicamente no espaço. O cristal é completamente especificado pelos tipos e posições dos núcleos em unidade básica (célula primitiva) e as regras que descrevem a repetição desta unidade(translações), o conjunto de translações que gera a estrutura periódica é uma rede de pontos no espaço [15, 54]. Uma rede de Bravais pode ser construída da seguinte forma [53]:

$$\mathbf{R} = \mathbf{n}_1 \mathbf{a}_1 + \mathbf{n}_2 \mathbf{a}_2 + \mathbf{n}_3 \mathbf{a}_3 , \quad (1.1)$$

onde  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  são vetores não coplanares, denominados vetores primitivos, pois geram a rede, onde  $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3$  são números inteiros [14, 53, 55, 54, 57, 93, 102, 116, 129]. Um cristal é constituído por um conjunto mínimo de átomos, denominados base [53]. A célula primitiva no espaço recíproco recebe o nome de primeira zona de Brillouin [53, 54, 57, 59, 93].

A célula de Wigner Seitz de um sistema cristalino é a que possui o menor volume que mantém a mesma simetria da rede [14, 54, 55]. Esta célula pode ser descrita no espaço recíproco, ou seja, espaço k, através da primeira Zona de Brillouin [54, 55, 59, 98, 102, 129]. Rede recíproca é, portanto, uma rede de Bravais gerada a partir de vetores primitivos [53, 54, 55, 58, 73, 93, 98].

Uma base de vetores de rede real pode se relacionar com uma base de vetores no espaço recíproco, obedecendo a condição de ortogonalidade. Fazendo um paralelo com o espaço real, o espaço recíproco define os vetores  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  de modo que satisfaçam a condição:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (1.2)$$

O termo  $b_i$  representa os vetores da rede recíproca e  $a_j$  são os vetores de rede real. A equação (1.2) resulta em escrever:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (1.3)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}, \quad (1.4)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}, \quad (1.5)$$

Qualquer ponto no espaço recíproco é determinado pelos os vetores  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  [53, 57, 58, 73, 93, 98, 115, 116, 129]. Pode-se construir vetores que conectam todos os pontos equivalentes na rede recíproca, que denominamos de  $\mathbf{G}$  [14], sendo expresso por:

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3. \quad (1.6)$$

$m_1, m_2$  e  $m_3$  são inteiros formando uma rede nesse espaço. O vetor  $\mathbf{G}$  da rede recíproca é perpendicular ao conjunto de planos da rede cristalina, sendo o comprimento de  $\mathbf{G}$  inversamente proporcional à distância entre os planos deste conjunto definidos pelos os índices de miller  $(h,k,l)$  [14, 15, 55, 57, 129].

Através do teorema de Bloch é possível descrever qualquer fenômeno ondulatório em meio periódico [58]. Para resolver a equação de Schrodinger para sistema periódico, é importante estabelecer que a solução deve satisfazer uma propriedade conhecida como Teorema de Bloch [53, 59, 93], definido por:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.7)$$

O termo  $r$  representa qualquer vetor de rede,  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  é uma função periódica, ou seja, é uma função arbitrária para o índice (vetor)  $\mathbf{k}$  pertencente a primeira Zona de Brillouin, cujo potencial é periódico, e  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  indicam as funções de onda plana [53, 57, 59, 93, 116, 120].

## 1.5 Química Quântica Computacional

Nas últimas décadas, a Química Computacional vem conquistando definitivamente seu espaço entre as metodologias que investigam os fenômenos químicos [60, 99]. Isso devido ao avanço de teorias quânticas e da área computacional, a química quântica computacional é

utilizada para resolver problemas químicos através da obtenção de resultados determinados por meio de métodos teóricos [99]. O grande desenvolvimento da modelagem molecular deve-se em parte ao avanço dos recursos computacionais [64, 66].

A modelagem da estrutura molecular por métodos computacionais surgiu como uma alternativa, especialmente após o desenvolvimento de programas capazes de calcular a estrutura com um compromisso adequado entre velocidade e precisão, somados aos recursos de computação gráfica, e à crescente diminuição dos custos de máquinas de alto desempenho capazes de operar estes programas e recursos [122].

A Mecânica Quântica é considerada uma das maiores conquistas intelectuais do século XX. Essa teoria veio impactar de forma significativa a Química, podendo ser útil pelas suas aplicações práticas em ramos diversos como: espectroscopia, microscopia eletrônica, modelagem molecular, dentre outras [65].

A utilização de métodos computacionais baseados na Mecânica Quântica, possibilitou a determinação de estruturas moleculares, reatividade química, frequências vibracionais, propriedades termodinâmicas, como, por exemplo, a entropia, para compreender espectros eletrônicos de moléculas dos estados de transição das reações químicas, comprimentos e ângulos de ligações e várias outras propriedades, além de auxiliar na análise e interpretação de dados experimentais [61, 67, 95, 106]. A implementação e o desenvolvimento de métodos computacionais, aplicados em Química resultou no Prêmio Nobel de Química para Walter Kohn e Jonh People em 1998 [68, 69, 73, 78, 82, 94, 98, 99, 104, 125, 126].

Neste estudo, investigamos a estrutura monoclinica do cristal da L-histidina, obtendo suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do cristal por meio do formalismo da teoria do funcional densidade (DFT) [70, 71], empregando o funcional de troca e correlação na aproximação do gradiente generalizado (GGA) [72]. Para este estudo, utilizamos o código CASTEP. A escolha da L-histidina justifica-se em virtude de possuir propriedades de interesse, com possibilidades de aplicação em dispositivos nanoeletrônicos.

Este trabalho está organizado em capítulos, da seguinte forma: No capítulo 1 abordamos os fundamentos teóricos sobre os aminoácidos, em seguida abordamos sobre a L- histidina, sobre os cristais de aminoácidos, sobre o Teorema de Bloch e a Primeira Zona de Brillouin e por conseguinte sobre a química computacional, no capítulo 2 expomos o método computacional empregado para a obtenção dos resultados, por conseguinte no capítulo 3 apresentamos as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas. Por fim, no capítulo 4 as considerações finais.

## 1.6 OBJETIVOS

### 1.6.1 *Geral*

- Investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do cristal do aminoácido L-histidina por meio do método DFT, utilizando o funcional de troca e correlação eletrônica GGA.

### 1.6.2 *Objetivos Específicos*

- Compreender conceitos básicos relativos à estrutura do cristal da L-histidina;
- Realizar cálculos das propriedades estruturais (geometria otimizada), eletrônicas (estruturas de bandas, densidade estados), e ópticas (função dielétrica, absorção óptica) do cristal);
- Comparar os resultados teóricos computacionais obtidos via DFT com dados experimentais já registrados na literatura.

# Capítulo 2

## MÉTODO COMPUTACIONAL

---



---

Neste capítulo, apresenta-se a metodologia empregada para obtenção das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do cristal da L-histidina monoclinica, cuja fórmula química é dada por  $C_6H_9N_3O_2$ , constituído pelos grupos funcionais: carboxílico, amina, anel (imidazol) e cadeia lateral, cujas fórmulas químicas são:  $COO^-$ ,  $NH^+$ ,  $C_3N_2H_3$  e  $C_5N_2H_7$ , respectivamente, como mostra Figura 1.

### 2.1 Teoria do Funcional Densidade

A Teoria do Funcional Densidade (DFT), é considerado um método auto-consistente [48, 105], tendo como base o uso da densidade eletrônica [14, 57, 61, 81, 83, 104, 118, 126]. Essa teoria busca descrever as propriedades físicas e químicas do estado fundamental [54, 73, 74] de sistemas de muitos corpos, em particular átomos, moléculas, etc. [48, 57, 58, 75, 82, 98, 123, 125, 129]. O método DFT é um dos métodos bastante utilizados e bem sucedidos para obter cálculos de propriedades de estruturas eletrônicas [48, 57, 59, 76, 104]. No início da década de 90, também se tornou muito popular na química quântica e nas ciências dos materiais [53].

A DFT foi desenvolvida na década de 60 [79]. Em 1964, Hohenberg e Kohn provaram que para um sistema quântico de muitos corpos interagentes, a densidade eletrônica  $\rho(r)$  pode ser considerada a variável básica [59, 61, 77, 78, 104, 126]. Em 1965, Kohn e Sham elaboraram uma aproximação, a substituição de um problema de muitos corpos por um sistema auxiliar de partículas independentes, introduzindo os termos de troca e correlação [59, 74, 78, 98, 104].

Os métodos tradicionais da Química Quântica são baseados em termos das funções de ondas de muitos elétrons  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  [69]. A DFT surgiu como uma das alternativas aos métodos tradicionais [48, 61, 69, 74, 75], tem grande vantagem sobre esses devido ao ganho em velocidade computacional e espaço em memória [48]. A função de onda de um sistema de  $N$  elétrons depende de  $N$  coordenadas ( $x, y, z$ ) e mais umas coordenadas de *spin* [79, 81, 124, 126],

enquanto a densidade eletrônica depende de apenas três coordenadas [15, 48, 58, 59, 76, 79, 92, 128]. Portanto, torna-se muito complicado a utilização da função de onda [14, 54, 80]. Uma maneira de resolver esse problema é fazer uso de um funcional de densidade eletrônica dependendo apenas de três variáveis [48, 79, 80]. Dessa maneira, reduz-se o número de variáveis de integração e, consequentemente, o custo computacional [79, 81].

A aplicação Prática da DFT desenvolvida por Kohn e Sham tornou o tratamento do problema de muitos corpos mais simples e com boas aproximações dos resultados [14, 54], este método atualmente é um dos mais precisos e promissores, tem uma ampla aplicabilidade [57]. O desenvolvimento da DFT tem tido a contribuição de muitos pesquisadores nas últimas décadas, o que tornou um método guia para estrutura eletrônica em física e química do estado sólido[75].

## 2.2 Densidade Eletrônica

No início da década de 1920, com os trabalhos de Thomas e Fermi, passou-se a utilizar a densidade eletrônica ao invés da função de onda [80]. Com o objetivo de simplificar o problema de muitos corpos empregamos a densidade eletrônica [82]. Para um dado estado de um sistema eletrônico a densidade total é entendida como sendo o número total de elétrons por unidade de volume, tal quantidade é designada por  $\rho(\vec{r})$  e definida em termos da função de onda total como a integral múltipla sobre as coordenadas de *spin* de todos os elétrons e sobre todas as outras coordenadas espaciais, exceto em  $\vec{r}$  [73, 82, 103, 104, 107, 110], definido como mostra abaixo:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, s, s_2, \dots, s_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N ds \dots ds_N . \quad (1.8)$$

Onde  $\rho(\vec{r})$ , determina a probabilidade de encontrar qualquer um dos  $N$  elétrons dentro do elemento de volume  $d\vec{r}$ , mas com de *spin* arbitrário, enquanto os outros  $N-1$  elétrons possuem posições e *spins* arbitrários no estado representado por  $\psi$  [73, 104]. A função  $\rho(\vec{r})$  é uma função positiva de três variáveis espaciais ( $x, y$  e  $z$ ), com as propriedades de se anular no infinito e quando integrada sobre todo o volume gera o número total de elétrons  $N$ , como mostra abaixo:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0, \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (1.9)$$

Contrário da função de onda, a densidade eletrônica é um observável e pode ser medida experimentalmente por difração de elétrons. Uma de suas características importantes é que em qualquer posição de um átomo,  $\rho(\vec{r})$  exibe um máximo com um valor finito, devido a força atrativa exercida pela carga positiva do núcleo [73, 82, 94, 104].

## 2.3 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

A DFT está baseada em dois teoremas de Hohenberg-Kohn [14, 75, 82, 92, 93, 105 108, 126]. Os teoremas de Hohenberg-Kohn, mostram que, encontrando-se a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental, é possível obter a energia do estado fundamental de maneira exata [14, 92, 93]. Esses teoremas afirmam que a energia do estado fundamental e outras propriedades são dependentes unicamente da densidade eletrônica [73, 67, 118].

### 2.3.1 Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que o potencial externo é um funcional único, menos de uma constante aditiva pela densidade eletrônica [14, 83, 128]. A energia total do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes é um funcional da densidade eletrônica [14, 54, 80, 129], definida como:

$$E_0[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]. \quad (1.10)$$

Onde  $V_{ne}$  é potencial externo e depende do sistema, os termos  $T_e[\rho] + V_{ee}[\rho]$  são as energias cinéticas dos elétrons e energia potencial de repulsão entre os elétrons e são independentes do sistema em questão e definido como o funcional de Hohenberg-Kohn [14]. Definido como:

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (1.11)$$

### 2.3.2 Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

O segundo teorema Hohenberg-Kohn estabelece que o funcional da energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  é minimizado, se a densidade  $\rho$ , é a densidade exata para o estado fundamental [14, 81]. O segundo Teorema baseia-se no princípio variacional e postula que

$F_{HK}[\rho]$  gera a menor energia, se apenas a densidade em questão for a densidade eletrônica do estado fundamental [56,73]. Uma vez definido o funcional da energia  $E[\rho]$ , em relação a energia  $\rho(\vec{r})$ , e entendido seu significado, é possível provar esse teorema [73, 94]. Assim, dado  $\rho(\vec{r})$ , a densidade eletrônica oriunda de uma função de onda do estado fundamental  $\psi(\vec{r})$ , e  $\rho'(\vec{r})$ , a densidade eletrônica gerada por uma função de onda do estado  $\psi'(\vec{r})$ , então, estabelece-se que:

$$\begin{aligned}\rho'(\vec{r}) \neq \rho(\vec{r}) &\Rightarrow \psi'(\vec{r}) \neq \psi(\vec{r}) \rightarrow E' > E, \\ \rho'(\vec{r}) \neq \rho(\vec{r}) &\Rightarrow \psi'(\vec{r}) \neq \psi(\vec{r}) \rightarrow E' = E.\end{aligned}\quad (1.12)$$

Usando o princípio variacional em  $E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ , obtemos:

$$E[\psi] \leq E[\psi'], \quad (1.13)$$

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \leq \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle, \quad (1.14)$$

$$\langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V} | \psi \rangle \leq \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V} | \psi' \rangle, \quad (1.15)$$

$$\langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \leq \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} | \psi' \rangle, \quad (1.16)$$

$$F_{HK}[\rho] + v[\rho] \leq F_{HK}[\rho'] + V[\rho'], \quad (1.17)$$

$$E[\rho] \leq E[\rho']. \quad (1.18)$$

Obtendo a minimização da energia em relação a densidade eletrônica mostra-se que essa energia convergida será a energia do estado fundamental. Essa dedução pode ser vista na referência [56]. A energia total no estado fundamental será sempre maior ou igual a energia exata do sistema [83].

## 2.4 Ansatz de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn são provas que as propriedades de sistemas com muitos elétrons são funcionais da densidade eletrônica. Para que a DFT se torne aplicável aos cálculos reais de estrutura eletrônica, uma das formas mais eficientes para se encontrar a energia do estado fundamental é através do *ansatz* de Kohn-Sham [53]. O *ansatz* de Kohn-Sham assume que a densidade do estado fundamental do sistema original é igual do sistema não interagente, isso conduz a equações de partículas independentes, que descrevem um sistema não interagente, considerado exatamente solúvel [104]. Esse procedimento empregado por Kohn-Sham conduz ao cálculo exato de propriedades de sistemas partículas de muitos corpos,

utilizando o método de partículas independentes, isso na prática permite gerar formulações com notável sucesso, a aproximação de Kohn-Sham envolve partículas independentes, mais uma densidade de partículas interagentes [73, 104].

## 2.5 Formalismo de Kohn-Sham

O objetivo desse formalismo é solucionar a equação de Schrodinger para elétrons não interagentes, submetido a um potencial que possui todas as contribuições do sistema interagente, de forma que nos forneça a densidade eletrônica do estado fundamental [82, 96]. A aproximação de Kohn-Sham tem como propósito substituir as complicadas interações de um sistema, como é mostrado no hamiltoniano abaixo [73, 103, 104, 105, 107]:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_I \frac{\nabla_i^2}{M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (1.19)$$

Em que  $i$  e  $j$  são índices que especificam os elétrons do sistema,  $I$  e  $J$  especificam os núcleos atômicos,  $\vec{r}_i$  é coordenada do elétron,  $\vec{R}_I$  é coordenada do núcleo  $I$ , a expressão  $Z_I$  é número atômico do núcleo  $I$ ,  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ ,  $|\vec{r}_i - \vec{R}_I|$ . [14, 54, 96, 110]: Dois núcleos nas posições  $\vec{R}_I$  e  $\vec{R}_J$  também são repelidos gerando um termo para a energia potencial [77, 97, 129]. Como mostra abaixo:

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I,j(I \neq J)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (1.20)$$

## 2.6 Funcional de Troca e Correlação

O método de Kohn-Sham possui o desafio principal de encontrar os termos de troca e correlação de um sistema eletrônico, algumas aproximações foram propostas para resolver esse problema na literatura [104]. Podemos destacar duas aproximações que são largamente utilizadas para fazer cálculos de estrutura eletrônicas, aproximação de densidade local (LDA) e aproximação do gradiente generalizado (GGA).

### 2.6.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

Para se conhecer o termo de troca e correlação faz uso da aproximação LDA [14]. É uma representação simplificada do potencial de troca e correlação com caráter local [54, 74, 75]. Pois é válida para sistemas onde a densidade eletrônica varia lentamente em uma escala atômica [75, 126]. Esse método de aproximação baseia-se na suposição de que um sistema real não homogêneo pode ser dividido em volumes infinitesimais, nos quais a energia é calculada considerando a densidade como sendo igual a de um gás de elétrons homogêneo [59, 105]. A energia de correlação eletrônica [14] é escrita como:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr, \quad (1.21)$$

onde  $\rho(r)$  é a densidade eletrônica, já o termo  $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$  representa a energia de troca e correlação [14], de um gás de elétrons homogêneos [14, 91, 129]. A aproximação LDA superestima a intensidade das ligações eletrônicas e os valores das energias [3, 14, 54, 125, 129]. Apesar da aproximação LDA oferecer ótimos resultados para os (parâmetros de rede, estrutura de bandas) ela, pode apresentar problemas quando a densidade não for uniforme [74, 129].

### 2.6.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A não homogeneidade da densidade eletrônica em um sistema finito pode ser medida por meio de seu gradiente [58, 75]. O funcional da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) consiste em uma melhoria na abordagem do problema de correlação em sistemas não homogêneos em detrimento da aproximação de densidade local [14, 59, 91]. Dado por:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), \Delta\rho(r)] dr. \quad (1.22)$$

Para obter a densidade eletrônica do sistema é necessário que se conheça a energia de correlação  $E_{XC}^{GGA}$  [14]. Dessa maneira podemos separar o funcional  $E_{XC}^{GGA}$  em duas partes, uma contendo o termo de correlação  $E_X^{GGA}$  e outra contendo o termo de correlação  $E_C^{GGA}$ , [14, 54, 102, 129]. Soluções para esses dois termos são procurados individualmente, elas são difíceis de serem construídas, pois trata de uma manipulação matemática complexa [104, 108]. Dado por:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}. \quad (1.23)$$

Os funcionais de troca e correlação tem evoluído muito, sendo essa uma área de pesquisa muita ativa [14]. E essa aproximação é usada quando a densidade não é uniforme [108].

## 2.7 Implementação Computacional

O formalismo DFT foi implementado computacionalmente via código CASTEP [84,85], que é uma implantação do formalismo DFT, útil para cristais. O funcional de troca e correlação empregado foi o GGA, na parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof, incluindo uma correção de energia de dispersão adicional (PBE+TS), segundo o modelo proposto por Tkatchenko e Scheffler [86]. Salienta-se que, o funcional PBE produz resultados próximos àqueles obtidos por meio do funcional de Perdew-Wang [87], enquanto a correção de dispersão evita a necessidade do uso de métodos quânticos de alto nível para descrever interações de van der Waals. Vale ressaltar também que Pseudopotenciais de norma conservada [88] foram empregados para substituir os elétrons de caroço para cada uma das espécies de átomo da estrutura investigada.

Em seguida, para a otimização da geometria da célula unitária do cristal da L-histidina monoclinica foram considerados os seguintes limites de convergência ao longo de sucessivos passos do campo autoconsistente (SCF): 1) variação da energia em cada passo menor que  $5 \times 10^{-6}$  eV/átomo, 2) força máxima por átomo abaixo de 0.01 eV/Å, 3) pressão menor que 0.02 GPa, e 4) máximo deslocamento atômico abaixo de  $5 \times 10^{-4}$  Å. Concernente à otimização da célula unitária foi empregado o algoritmo BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb, e Shanno) [89].

Este método faz uso de um Hessiano inicial (matriz de derivadas parciais de segunda ordem em relação a coordenadas espaciais), que é atualizado recursivamente. Para cada passo do SCF, os limites de tolerância dos parâmetros são testados, obtendo-se uma convergência sempre que a variação da energia total/átomo for de no máximo  $5 \times 10^{-7}$  eV/atom, e a variação nas autoenergias eletrônicas for inferior a  $3.333 \times 10^{-7}$  eV em 3 passos sucessivos. Um conjunto de base de ondas planas representa os orbitais de Kohn-Sham, com valores crescentes na energia de corte, para garantir uma convergência adequada. Neste caso, estabelecemos um valor de energia de 830 eV para otimização da estrutura em nossas simulações GGA.

A qualidade destes conjuntos de bases foi mantida fixas e permitida à variação do volume da célula unitária durante os procedimentos de otimização de geometria. Ressaltamos, que um teste de convergência foi realizado, variando-se a energia total em função da variação dos parâmetros de rede do cristal da L-histidina. Como resultado, observou-se que a célula unitária otimizada é de fato a configuração de menor energia para os parâmetros de cálculos utilizados, visto que qualquer variação nos parâmetros de rede há um acréscimo de energia (ver Figura 2).

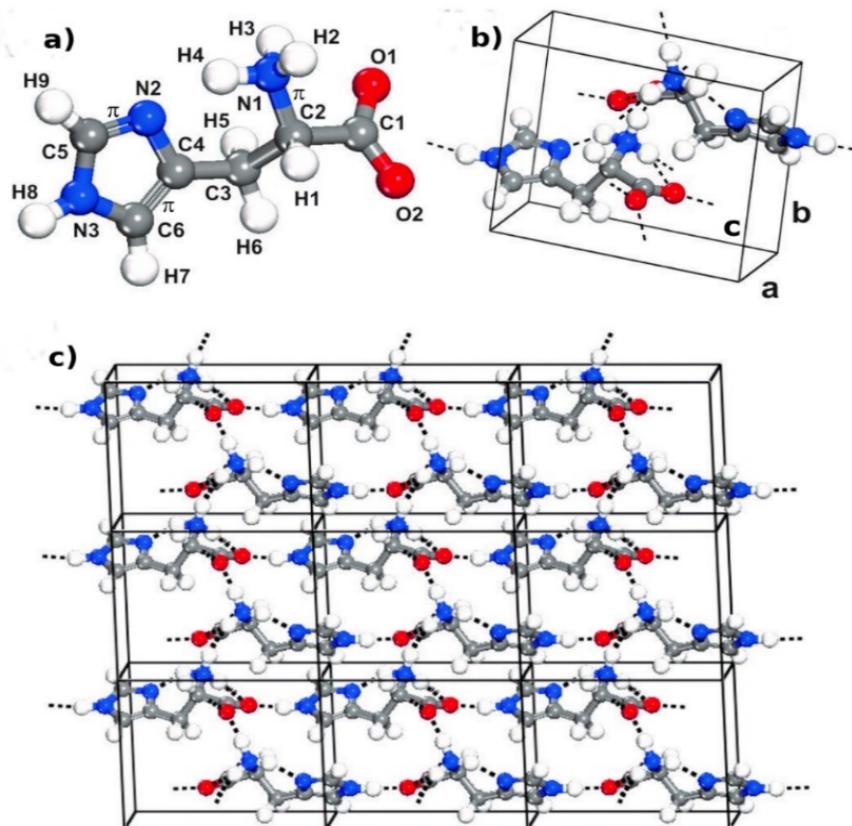
# Capítulo 3

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

### 3.1 Propriedades Estruturais

Dados experimentais de raios-X descrevem o cristal da L-histidina como pertencente ao grupo espacial monoclinico P2<sub>1</sub>, com parâmetros de rede  $a= 5.172(5)$  Å,  $b= 7.384(7)$  Å,  $c=9.494(10)$  Å,  $\beta= 97,162^\circ$ ,  $V= 359.0$  Å<sup>3</sup>, e  $Z=2$  [43]. Segundo J. J. Madden *et al.* [43], a estrutura foi resolvida simultaneamente por investigações independentes, a partir de uma solução de teste baseada na estrutura da forma ortorrômbica.



**Figura 1** - (a) Molécula da L-histidina monoclinica. Os átomos constituintes da molécula Oxigênio (vermelho), Nitrogênio (azul), Carbono (cinza) e Hidrogênio (branco); (b) Célula unitária do cristal da L-histidina monoclinica; (c) Vista dos planos formados pelas moléculas L-histidina monoclinica.

Foram obtidos nesse trabalho os parâmetros teóricos  $a = 5,134 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,363 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,472 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97,763^\circ$  e  $V = 354,8 \text{ \AA}^3$ , havendo boa concordância com os dados experimentais um erro relativo percentual de aproximadamente 0,735%, 0,284%, 0,232%, 0,619% e 1,2% para os parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$  e  $V$ , respectivamente.

Continuando, comparamos nossos cálculos das posições atômicas ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) do cristal da L-histidina com aqueles apresentados na referência [43]. Em nossa análise, a coordenada com maior dispersão é a coordenada  $x$  do átomo de hidrogênio H1 ligado ao carbono C2, cuja desvio é  $\Delta x = -0,091 \text{ \AA}$ .

Seguida das coordenadas  $y$  e  $z$ , com desvio  $\Delta y = -0,068 \text{ \AA}$  e  $\Delta z = -0,091 \text{ \AA}$ , seguida das coordenadas  $y$  e  $z$ , com desvio  $\Delta x = -0,091 \text{ \AA}$ , seguida das coordenadas  $y$  e  $z$ , com desvio  $\Delta y = -0,068 \text{ \AA}$  e  $\Delta z = -0,068 \text{ \AA}$  e  $\Delta x = -0,091 \text{ \AA}$ , seguida das coordenadas  $y$  e  $z$ , com desvio  $\Delta y = -0,068 \text{ \AA}$  e  $\Delta z = -0,049 \text{ \AA}$ , referentes aos átomos de hidrogênio H2 e H4 ligados aos nitrogênio N1, respectivamente.

Em seguida, concernente ao comprimento de ligação entre os átomos, observamos uma variação em todos os comprimentos obtidos teoricamente, em comparação com a medida experimental, com um destaque para a ligação C1-C2 que apresenta um desvio relativo de aproximadamente 23,323%. Os demais comprimentos de ligação não ultrapassaram desvio relativo de 3,624%. Por fim, determinamos os ângulos de torção. Nossos cálculos forneceram para a ligação C3-C4-N2 um desvio relativo de aproximadamente 7,4% em relação ao experimental, sendo este o maior desvio. O menor desvio relativo é referente à ligação O1-C1-C2, com um valor aproximado de 0,2%.

### 3.1.1 Parâmetros de rede

A Tabela 1: mostra os parâmetros experimentais e teóricos calculados do cristal da L-histidina monoclinica, incluindo seus respectivos desvios relativos.

Experimental				Teórico			
$a$	$b$	$c$	$\beta$	$a$	$b$	$c$	$\beta$
5,172	7,384	9,494	97,162°	5,1343	7,3630	9,4717	97,7628°
$a$		$b$	$c$	$\theta$	$V$		
Desvios Relativos		0,735 %	0,284 %	0,232 %	0,690%	2%	

**Tabela 1** - Desvios relativos obtidos a nível GGA da célula unitária do cristal da L-histidina:  $x$ ,  $y$  e  $z$  são valores relativos aos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  do cristal dado em (Å).

### 3.1.2 Posições Atômicas

Para a estrutura do cristal da L-histidina monoclinica destacamos as posições atômicas que sofreram maiores desvios para as coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$  com valores respectivamente de desvios relativos de:  $\Delta x = -0,091 \text{ \AA}$ ,  $\Delta y = -0,068 \text{ \AA}$  e  $\Delta z = -0,049 \text{ \AA}$ , desvios teóricos obtidos em relação as medidas experimentais.

### 3.1.3 Comprimentos e Ângulos de Ligações

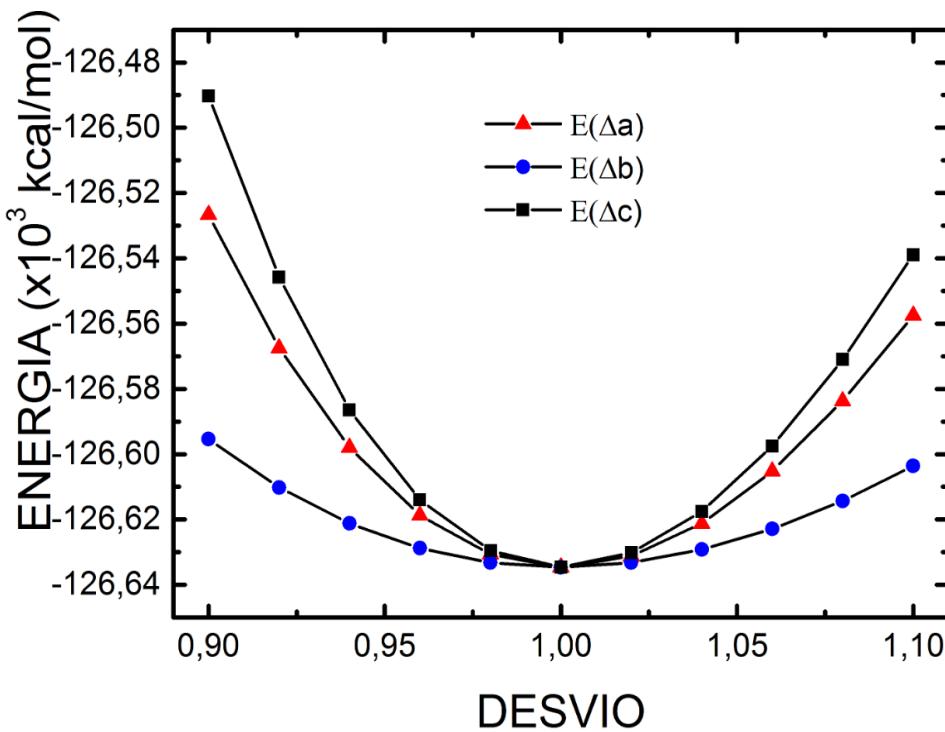
A Tabela 2: Destaca apenas os maiores e menores valores de desvios relativos teóricos dos comprimentos e ângulos de ligações do cristal da L-histidina monoclinica em relação aos valores experimentais.

Comprimentos e Ângulos de Ligações		Desvios Relativos
<b>Maior comprimento de ligação</b>	C(1)-C(2)	23,323 %
<b>Demais comprimentos de ligação não ultrapassam</b>		3,624 %
<b>Ângulo de ligação (maior)</b>	C(3)-C(4)-N(2)	7,4 %
<b>Ângulo de ligação (menor)</b>	O(1)-C(1)-C(2)	0,2%

**Tabela 2** - Comprimentos de Ligações obtidas a nível GGA do cristal da L-histidina monoclinica em ( $\text{\AA}$ ).

### 3.1.4 Energia Versus Parâmetros de Rede

O cálculo das propriedades estruturais, assume um caráter mais confiável quando a otimização da geometria do cristal, se encontra o mais próximo possível da configuração da energia mínima [3]. A Figura: 2, apresenta a variação da energia total da (célula unitária) do cristal da L- histidina monoclinica em função dos desvios dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ , mostrando a convergência do cristal, calculados no código CASTEP, utilizando aproximação GGA. Como podemos ver a célula unitária convergida possui menor energia como o esperado, a dependência da energia total com  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  é aproximadamente quadrática, com maior concavidade observada em  $\Delta c$ .



**Figura 2** - Variação da energia total da célula unitária do cristal da L-histidina em função dos desvios dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ , em relação aos parâmetros otimizados, indicando a convergência do cristal.

### 3.2 Propriedades Eletrônicas

#### 3.2.1 Análise de População de Cargas

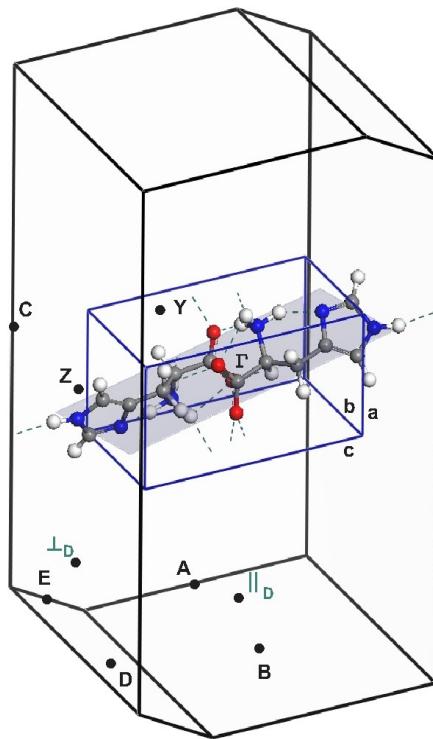
O conhecimento de como a carga se distribui na molécula ajuda a prever a reatividade da mesma com outras moléculas e/ou estruturas [3, 81]. A Tabela 3, mostra as cargas elétricas calculadas dos átomos e dos funcionais constituintes da molécula do cristal da L-histidina monoclinica, usando dois métodos diferentes de cálculos: a análise da população de carga de Mulliken e análise da população de carga de Hirshfeld [90], realizados por meio do código CASTEP, cujos valores obtidos são expressos em unidade de carga elementar  $e$ .

A análise indica que, o átomo mais eletricamente positivo é o átomo C1 com carga de Mulliken (Hirshfeld)  $0,66e(0,16e)$ . Em contraste, o átomo mais eletricamente negativo é o átomo N1 com carga de Milliken (Hirshfeld)  $-0,77e(-0,07e)$ . Os grupos funcionais carboxílico, amina, anel e cadeia lateral apresentam cargas de Milliken (Hirshfeld)  $0,67e(-0,31e)$ ,  $0,09e(0,06e)$ ,  $0,23e(0,10e)$  e  $1,59e(0,23e)$ , respectivamente, o que indica um caráter dipolar do estado zwiterionico dentro do cristal.

<b>Átomos</b>	<b>GGA<sub>Cargas de mulliken</sub></b>	<b>GGA<sub>Cargas de Hirshfeld</sub></b>
<b>H1</b>	+0,28	+0,04
<b>H2</b>	+0,29	+0,04
<b>H3</b>	+0,27	+0,04
<b>H4</b>	+0,30	+0,05
<b>H5</b>	+0,028	+0,04
<b>H6</b>	+0,43	+0,10
<b>H7</b>	+0,41	+0,10
<b>H8</b>	+0,43	+0,10
<b>H9</b>	+0,43	+0,10
<b>C1</b>	+0,66	+0,16
<b>C2</b>	-0,15	+0,02
<b>C3</b>	-0,52	-0,07
<b>C4</b>	-0,08	+0,01
<b>C5</b>	-0,06	+0,04
<b>C6</b>	-0,16	-0,03
<b>N1</b>	-0,77	-0,07
<b>N2</b>	-0,51	-0,16
<b>N3</b>	-0,51	-0,06
<b>O1</b>	-0,66	-0,24
<b>O2</b>	-0,67	-0,23
<b>Carboxila</b>	-0,67	-0,31
<b>Amina</b>	+0,09	+0,06
<b>Anel</b>	+0,23	+0,10
<b>Cadeia Lateral</b>	+1,59	+0,23

**Tabela 3** - Cargas atômicas de Milliken e Hirshfeld da molécula do cristal da L-histidina monoclinica.

A Figura 3, mostra os caminhos na primeira zona de Brillouin, usados nos cálculos DFT, formados por seguimentos conectando o conjunto de pontos de alta-simetria para o cristal da L-histidina monoclinica.

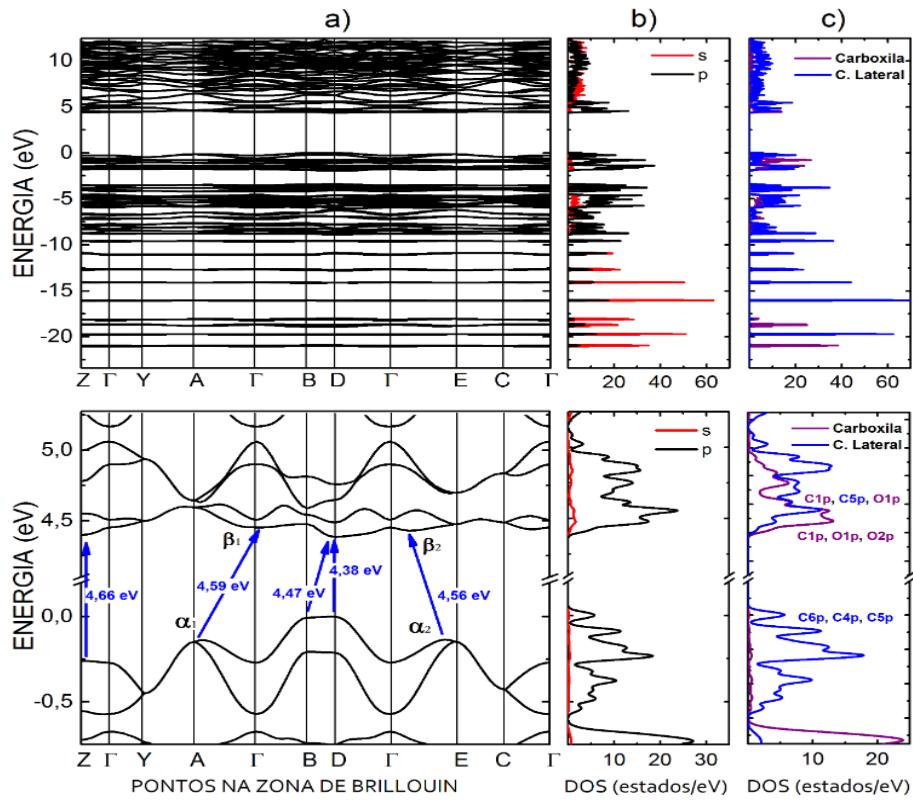


**Figura 3** - Primeira zona de Brillouin do cristal da L-histidina monoclinica. Estão indicados convenientemente os pontos de alta simetria da rede recíproca.

Para esta estrutura monoclinica os pontos de alta simetria em destaque são: G(0,0,0), Z(0,0,1/2), Y(0,1/2,0), A(-1/2,1/2,0), B(-1/2,0,0), C(0,1/2,1/2), D(-1/2,0,1/2) e E(1/2,1/2,1/2). As autoenergias de Kohn-Sham ao longo dos caminhos típicos de alta-simetria são mostradas na figura 4, destacando a estrutura de bandas e a densidade de estados eletrônicos do cristal da L-histidina monoclinica, obtidos utilizando-se o funcional de troca e correlação GGA.

### 3.2.2 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados (DOS)

A Figura 4, descreve as estruturas de bandas eletrônicas e a densidade de estados do cristal da L-histidina monoclinica calculados através do código CASTEP utilizando a aproximação GGA. A estrutura de bandas eletrônicas fornece uma representação das autoenergias eletrônicas de Kohn-Sham como uma função do conjunto de números quânticos que formam as componentes do vetor de onda na primeira zona de Brillouin.



**Figura 4** - a) Estrutura eletrônica de bandas de Kohn-Sham do cristal da L-histidina monoclinica no intervalo de bandas de energia compreendido entre -22,5 eV à 15 eV (superior). O cristal da L-histidina monoclinica apresenta *gap* principal direto, ao longo do caminho ( $D \rightarrow D$ ), com valor da ordem de 4.38 eV. Além disso, estrutura apresenta *gaps* secundários indiretos da ordem de 4,47 eV, 4,56 eV e 4,59 eV aos longos dos caminhos ( $B \rightarrow D$ ), ( $\alpha_2 \rightarrow \beta_1$ ), ( $\alpha_1 \rightarrow \beta_1$ ), respectivamente, e direto da ordem de 4,66 eV ao longo do caminho ( $Z \rightarrow Z$ ) (inferior). b) DOS do cristal da L-histidina monoclinica no intervalo de bandas de energia compreendido entre -22,5 eV à 15 eV (superior) para os orbitais *s* (vermelho) e *p* (preto). Próximo das bandas de valência e condução observa-se uma predominância do orbital *p* (inferior). c) DOS do cristal L-histidina monoclinica para o grupo funcional carboxílico (púrpura) e cadeia lateral (azul) no intervalo de bandas de energia compreendido entre -22,5 eV à 15 eV (superior), indicando que os átomos e orbitais que contribuem na vizinhança da banda de valência e condução são  $C1p$ ,  $C5p$ ,  $O1p$ ,  $O2p$ ,  $C6p$ ,  $C4p$ ,  $C5p$  (inferior).

O topo da banda de valência tem energia ajustada para o nível de energia de Férmi, em 0 eV. A parte superior da Figura 4a) mostra a faixa de bandas em um intervalo de energia que varia de -22,5 eV a 15 eV. Na Figura 4b) a densidade de estados eletrônicos mostra que os orbitais *p* dos átomos são dominantes no topo da banda de valência, bem como nos níveis de energia mais baixos da banda de condução. Para energias mais baixas da banda de valência há o predomínio do orbital *s*. Em níveis mais elevados da banda de condução observa-se a existência de sobreposição entre os orbitais *s* e *p*. A parte inferior da Figura 4a), mostra um destaque da região do *gap* entre a banda de valência e banda de condução. Nesta região, é possível observar vários valores de *gaps*, sendo o *gap* principal do cristal de aproximadamente

4,38 eV, direto, ao longo do caminho para a transição D→D, sugerindo a possibilidade, o cristal como um semicondutor de *gap* largo.

Além deste, o cristal apresenta quatro *gaps* secundários, sendo três deles indiretos e um direto, com valores de 4,47 eV, 4,56 eV, 4,59 eV e 4,66 eV, correspondendo as transições B→D, α 2→β 2, α 1→β 1 e Z→Z respectivamente. Em adição, a Figura 4c) mostra a densidade de estados eletrônicos para as cadeias linear e carboxílica. Aqui, é possível ver (topo da figura) que existe predominância da cadeia linear em todo o intervalo de energia.

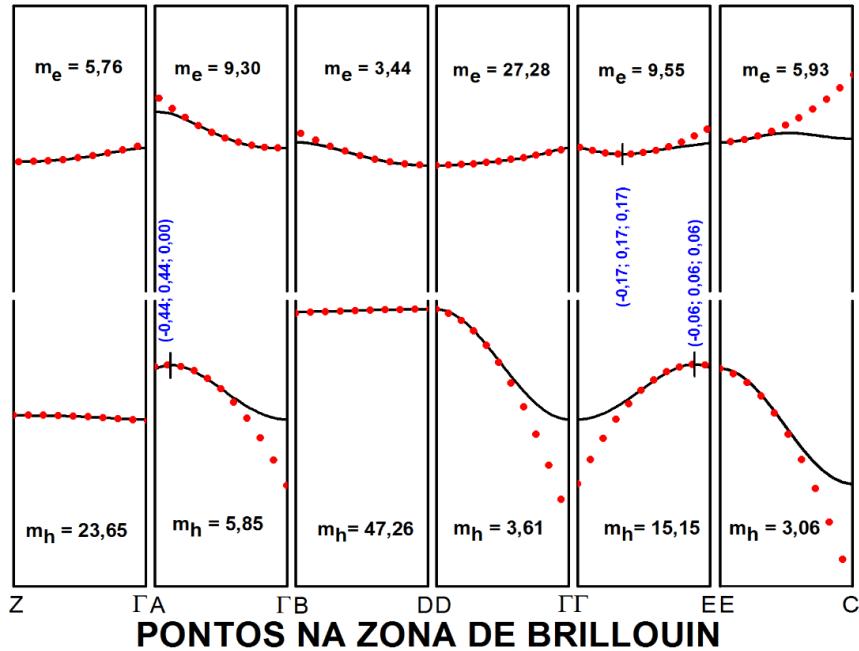
Por fim, ressaltamos ainda que, próximo da banda valência a maior contribuição é da cadeia linear por meio dos átomos de carbono C4, C5 e C6, enquanto que para a banda de condução temos uma contribuição mista. Para este último caso, os átomos contribuintes para esta banda são o carbono C1, e os átomos de oxigênio O1 e O2 ambos pertencentes à cadeia carboxílica, mais o carbono C5 da cadeia linear.

### 3.2.3 Massas Efetivas

A partir do cálculo da estrutura de bandas é possível inferir as massas efetivas para as massas dos elétrons e buracos [54]. A massa efetiva ( $m^*$ ), em uma dada direção,  $\vec{k}$  é proporcional ao inverso da curvatura da banda correspondente, como mostra a equação abaixo.

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2} \frac{\partial^2}{\partial k^2} [E(\vec{k} = \hat{k})]. \quad (1.24)$$

Vale ressaltar que, a curvatura mostrada nas figuras 5 e 6 é dada por interpolação de pontos sobre a curva de banda nas vizinhanças do ponto de máximo ou mínimo de interesse, usando uma função quadrática. A Figura 5 mostra resultados dos cálculos realizados para a massa efetiva do elétron e do buraco nas direções onde o *gap* de energia é próximo ao *gap* principal do cristal, às quais manifestam um grau significativo de anisotropia. Destacamos que a menor massa efetiva para o elétron e buraco são  $m_e = 3,44 m_0$  e  $m_h = 3,06 m_0$ , ao longo das direções B→D e C→E, respectivamente. Aqui,  $m_0$  significa a massa do elétron.



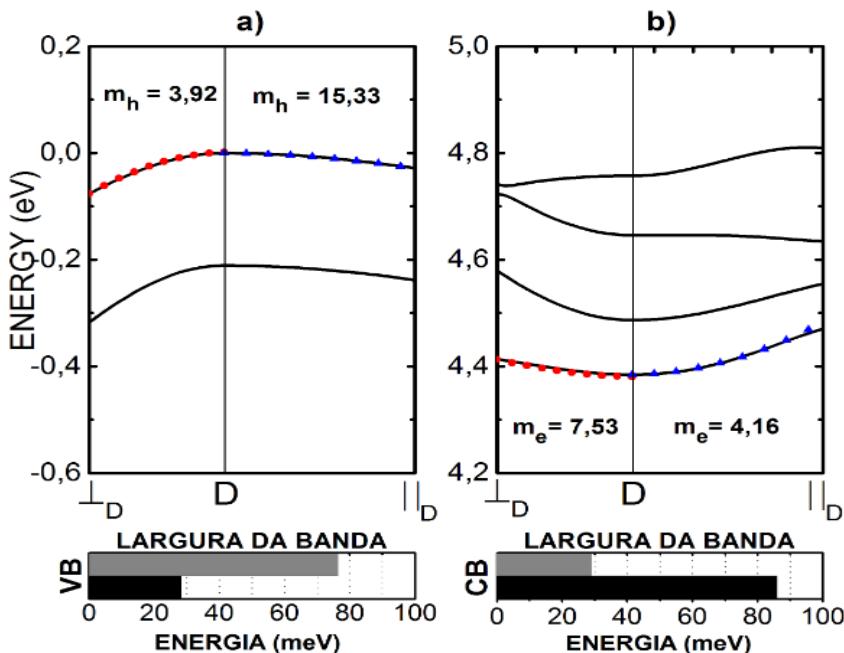
**Figura 5** - Massa efetiva dos portadores de carga (elétrons/buracos) do cristal da L-histidina monoclinica. Destacamos que a menor massa para o elétron e buraco são  $m_e = 3,44 m_0$  e  $m_h = 3,06 m_0$ , ao longo dos caminhos ( $B \rightarrow D$ ) e ( $C \rightarrow E$ ), respectivamente. Este resultado indica viabilidade de transporte de tais portadores. A figura não está em escala ao longo do eixo x.

A Figura 5, apresentar uma inferência da estrutura de bandas do comportamento do transporte dos portadores de carga (buracos/elétrons) ao longo de determinadas direções especiais do cristal escolhidas previamente, a partir dos pontos de máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução. Para este caso, elegemos aqui duas direções: uma perpendicular ao plano molecular do cristal da L-histidina monoclinica e outra paralela a este.

Tais direções estão indicadas por  $\perp_D$  e  $\parallel_D$ , tomando como base o ponto D, que representa o ponto de máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução. Na parte inferior, é mostrada a largura das bandas de valência e condução, permitindo avaliar o caráter da massa efetiva. Assim, uma largura de banda estreita está relacionada a uma massa elevada, enquanto uma largura de banda larga corresponde a uma massa menor. A largura de banda mostrada na parte inferior da Figura 6 revela que a massa efetiva na direção perpendicular é maior que na direção paralela na banda de valência, e menor na direção perpendicular em relação a direção paralela na banda de condução.

Assim, para a banda de valência, direção perpendicular, a largura da banda de energia é da ordem de 77 meV com  $m_h = 3.92 m_0$ , enquanto que para a direção paralela temos energia da ordem de 28 meV com  $m_h = 15.33 m_0$ , respectivamente. Já para a banda de condução, temos uma largura da banda de energia da ordem de 29 meV com  $m_e = 7.53 m_0$ , para a direção perpendicular, e largura de banda de energia da ordem de 76 meV com  $m_e = 4.16 m_0$ , para a

direção paralela, respectivamente. As direções com menores valores de massa efetiva se mostram mais favoráveis à condução eletrônica.

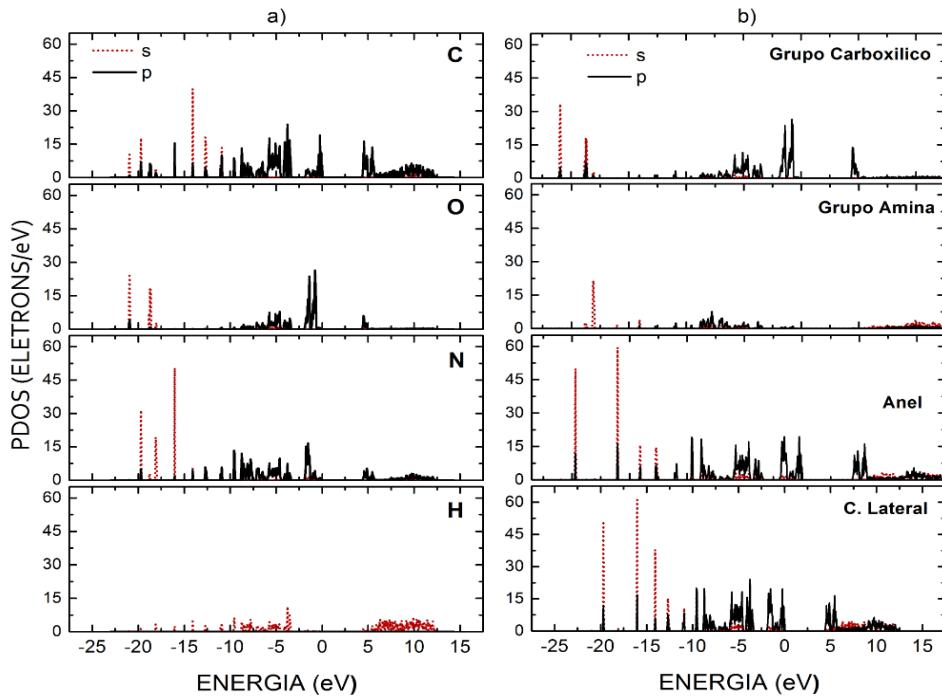


**Figura 6** - Banda de valência e de condução para as direções especiais perpendicular e paralela ao longo do plano molecular da L-histidina monoclinica, como indicados figura 03. a) A banda de valência indica, para a direção perpendicular (barra cinza) e paralela (barra preta), uma massa efetiva  $m_h = 3,92 m_0$  e  $m_h = 15,33 m_0$ , respectivamente. b) A banda de condução indica, para a direção perpendicular (barra cinza) e paralela (barra preta), uma massa efetiva  $m_e = 7,53 m_0$  e  $m_e = 4,16 m_0$ , respectivamente. A massa efetiva é inversamente proporcional à largura da banda da banda de energia. As direções com menores valores de massa efetiva se mostram mais favoráveis de elétrons ou buraco.

A Figura 6, descreve as variações das massas efetivas ao longo das direções do cristal da banda de valência e da banda de condução, observamos a massa do buraco varia de  $m_h = 3.06 m_0$  E → Z até  $m_h = 47,26 m_0$  B → D e a massa do elétron varia de  $m_e = 3,44 m_0$  B → D até  $m_e = 27,8 m_0$  D → Γ, percebemos que o menor valor da massa efetiva de buraco é de  $m_h = 3,06 m_0$  é observado ao longo da direção E → C e menor valor de massa efetiva de elétrons é de  $m_e = 3,44 m_0$  ao longo da direção B → D.

### 3.2.4 Densidades de Estados Eletrônicos Parciais (PDOS)

A Figura 7, mostra as estruturas de bandas eletrônicas e a densidade de estados parciais do cristal da L-histidina monoclinica calculados através do código CASTEP, utilizando a aproximação GGA.



**Figura 7** - Densidades de estados parciais (PDOS) para os elétrons a) para os átomos C, O, N e H e b) para os grupos funcional carboxílico, amina, anel e cadeia lateral, ambos para o cristal da L-histidina monoclínica no intervalo de energia compreendido entre -21.25 eV à 12.25 eV. Os orbitais contribuintes são *s* e *p* com maior contribuição para o orbital *p* para os átomos de C, O e N, e grupos carboxílico, amina, anel e cadeia lateral. A única exceção é para o átomo de H que contribui apenas com orbital *s*.

A Figura 7, mostra as densidades parciais de estado eletrônicos por átomo e por grupo funcional constituintes da estrutura do cristal da L-histidina. Figura 7, a) observamos um intervalo de energia que se estende de aproximadamente -21,25 eV à 12,25 eV, com contribuição eletrônica dos átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. É possível ver que os átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio contribuem de forma significativa com o orbital *p*, tanto para a banda de valência quanto para a banda de condução, em relação ao orbital *s*. Por outro lado, para o átomo de hidrogênio o orbital com maior destaque é o orbital *s*, em ambas as bandas de valência e condução.

A Figura 7, b) observa-se a contribuição eletrônica dos grupos funcionais carboxílico, amina, anel e cadeia lateral, ambos com densidade parcial de estados eletrônicos variando no intervalo de banda de energia compreendido aproximadamente entre -21,25 eV e 12,25 eV. É possível ver que os orbitais *s* e *p* se destacam para ambos os grupos, com ênfase para o orbital *p* próximo da banda de valência e de condução para o grupo carboxílico, anel e cadeia lateral. O orbital *s* tem contribuição significativa apenas para as energias mais negativas da banda de condução, em um intervalo aproximado de -21,25 à -11,25 eV, para todos os grupos funcionais presentes na estrutura do cristal.

É importante mencionar, que o grupo funcional com menor contribuição, nas proximidades das bandas de valência e condução, é o grupo amina. Para este grupo, os orbitais *s* e *p* se confundem nas proximidades de ambas as bandas com picos da densidade parcial de estados eletrônicos próximos de zero. Por outro lado, os grupos funcionais anel imidazólico e cadeia lateral apresentam picos significativos e semelhantes próximo da banda valência e condução do cristal, diferindo-se da contribuição para o grupo funcional carboxílico na mesma região.

### 3.3 Propriedades Ópticas

A propagação de uma onda eletromagnética é modificada quando esta muda de um meio para o outro, de modo que, a intensidade desta mudança é determinada por uma propriedade do meio no qual a onda passou a se propagar [3, 14, 54, 81, 91, 102]. Podemos descrever o índice de refração complexo  $N$  através da expressão abaixo:

$$N = n + ik . \quad (1.25)$$

Ao se propagar através de um material, a radiação perde energia de modo que é possível definir uma propriedade denominada coeficiente de absorção, que indica a fração de energia perdida por unidade de espessura do material. Sendo  $n$  o índice de refração,  $k$  o coeficiente de extinção. No vácuo é real e igual a 1, para materiais transparentes, a parte imaginária é zero, para materiais não transparentes, o coeficiente de absorção está relacionado com a parte imaginária do índice de refração [3, 15, 54, 81, 91]. Dado por:

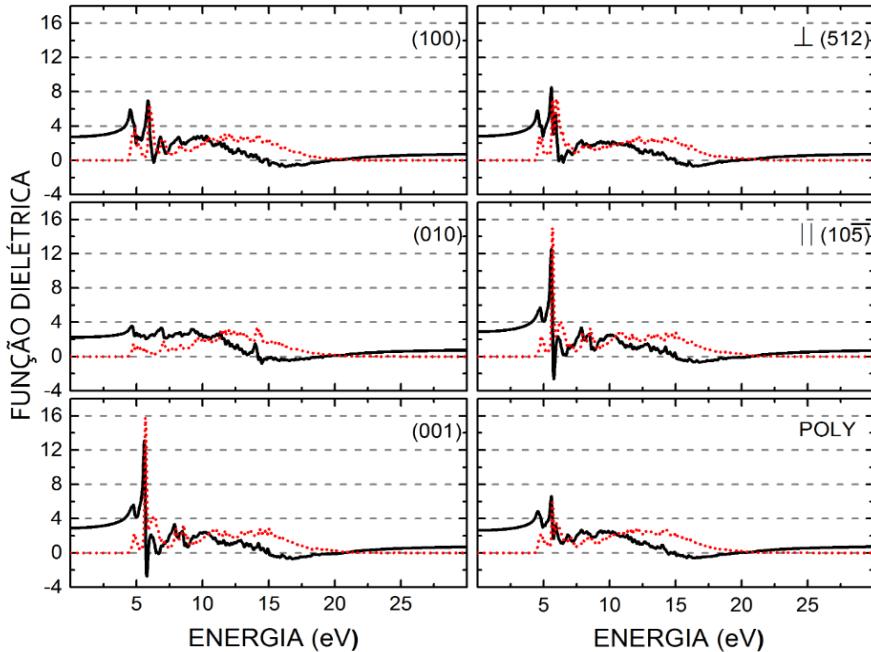
$$\alpha(\omega) = \frac{2k\omega}{c} . \quad (1.26)$$

Onde  $\omega$  é frequência angular  $c$  é a velocidade da luz [14, 54, 81, 91, 102].

#### 3.3.1 Função Dielétrica

A Figura 8 descreve a função dielétrica:  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  do cristal da L-histidina monoclinica através do código CASTEP, utilizando aproximação GGA. Nesta parte, apresentamos as propriedades ópticas do cristal da L-histidina monoclinica obtidas por meio do

funcional GGA, considerando a luz incidente polarizada ao longo dos planos cristalinos de incidência 100, 010, 001 e 512 (perpendicular), 105 (paralelo) e em uma amostra policristalina.



**Figura 8** - Função dielétrica do cristal da L-histidina monoclinica, mostrando a parte real (preto) e imaginária (vermelha) para os planos incidentes 100, 010, 001, 512 (perpendicular), 105 (paralelo) e amostra policristalina. Os planos de incidência se mostram anisotrópicos a função dielétrica do cristal, com exceção dos planos 001 e 105 (paralelo) que apresenta um certo grau de isotropia.

A Figura 8 mostra o comportamento da função dielétrica com amplitudes da função variando em um intervalo de energia compreendido entre 2,5 eV e 20 eV. É notório observar um comportamento anisotrópico ao longo dos planos incidentes considerados, exceto para os planos 001 e 105, onde a função dielétrica apresenta mesmo comportamento (isotropia).

Em ambos os casos, a parte real e imaginária da função dielétrica apresenta amplitudes máximas e mínimos em torno de 6 eV, respectivamente. Em contraste, o plano cristalino 010 não apresenta amplitudes expressivas. A amostra policristalina compartilha características com os planos 100 e 512. As amplitudes de variação, das partes real e imaginária da função dielétrica, refletem a presença de um forte momento de dipolo induzido pelo campo elétrico da luz incidente.

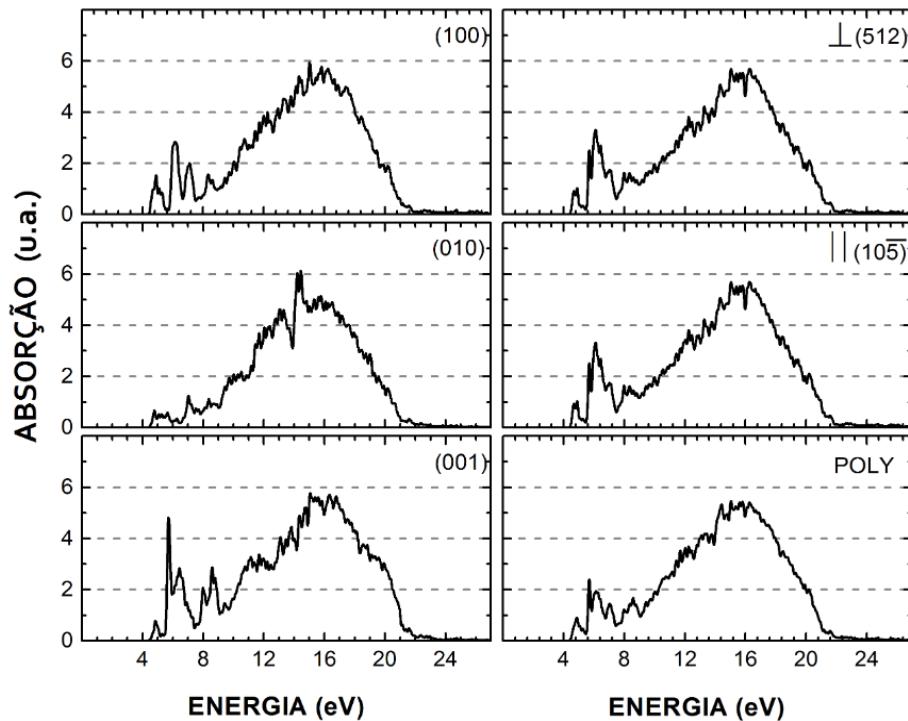
### 3.3.2 Absorção Óptica

A Figura 9 apresenta o comportamento da absorção óptica da estrutura eletrônica para o caso da luz incidente polarizada ao longo dos planos cristalinos já mencionados

anteriormente. É possível ver, para este caso, um comportamento anisotrópico para a absorção da luz, principalmente para o intervalo de energia compreendido entre 4 eV e 16 eV, para os planos de incidência 100, 010 e 001.

Por outro lado, para os planos de incidência 512 e 105, perpendicular e paralelo, respectivamente, observamos para o intervalo de energia entre 4 eV e 10 eV, um certo grau de isotropia para a absorção óptica. Outro detalhe que merece destaque, é a existência de um pico bem definido para a absorção óptica em torno de 5,2 eV, para o plano cristalino 010.

Vale ressaltar que, a amostra policristalina apresenta o comportamento típico da absorção óptica fornecido pelas direções 100, 001, 512 e 105. Por último, nossos resultados indicam que o cristal da L-histidina monoclinica pode absorver luz na região do visível em todos os planos de incidência considerado.



**Figura 9** - Absorção óptica do cristal da L-histidina monoclinica para os planos incidentes 100, 010, 001, 512 (perpendicular), 105 (paralelo) e amostra policristalina. Os planos de incidência se mostram anisotrópicos com respeito a absorção óptica do cristal, com exceção dos planos 512 (perpendicular), 105 (paralelo) que possuem curvas de absorção muito parecidas um certo grau de anisotropia.

# Capítulo 4

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

Neste trabalho, foi realizado um estudo teórico do cristal da L-histidina monoclinica usando o formalismo DFT. Para tanto, empregamos o código CASTEP, implementação do formalismo DFT para cristais, usando o funcional de troca e de correlação GGA na parametrização PBE, incluindo uma correção de energia de dispersão adicional (PBE + TS) como um modelo desenvolvido por Tkatchenko e Scheffler, para obter as propriedades estruturais, eletrônicos e ópticos do cristal da L-histidina monoclinica.

Nesse contexto, observamos que as propriedades estruturais calculadas estão em boa concordância com as apresentadas experimentalmente. A estrutura da banda eletrônica de Kohn-Sham forneceu as auto energias eletrônicas como uma função de um conjunto de números quânticos que formam os componentes de um vetor de onda  $k$  na primeira zona de Brillouin. Foram encontrados *gaps* de energia entre a banda de valência e de condução de valores distintos, sendo o *gap* principal de cerca de 4,38 eV, direto e ao longo da transição  $D \rightarrow D$ , caracterizando o cristal monoclinico de L-histidina como um material semicondutor de *gap* largo. Além disso, nossos cálculos encontraram valores de *gaps* secundários de cerca de 4,47 eV, 4,56 eV e 4,59 eV, indireto e um o *gap* direto cerca de 4,66 eV, ambos ao longo das transições  $B \rightarrow D$ ,  $\alpha_2 \rightarrow \beta_2$ ,  $\alpha_1 \rightarrow \beta_1$  e  $Z \rightarrow Z$ , respectivamente.

A seguir obtivemos a massa efetiva, com as massas efetivas do buraco variando de 3,06  $m_0$  na direção  $E \rightarrow C$  a 47,26  $m_0$  na direção  $B \rightarrow D$ , enquanto as massas do elétron variaram de 3,44  $m_0$  na direção  $B \rightarrow D$  até 27,28  $m_0$  na direção  $D \rightarrow \Gamma$ . Em seguida, constatou-se que as bandas de valência e condução para as direções especiais fornecem  $m_h=3,92 m_0$  ( $\perp D$ ) e  $m_h=15,33 m_0$  ( $\parallel D$ ), e  $m_e=7,53 m_0$  ( $\perp D$ ) e  $m_e=4,16 m_0$  ( $\parallel D$ ), respectivamente. Assim, as direções com os menores valores de massa efetiva permitiram averiguar a viabilidade do transporte de portadores de carga entre a banda de valência e condução. A massa efetiva é inversamente proporcional à largura de banda de energia. Além disso, enfatizamos que, os portadores de carga em cristais de L-histidina devem ter mobilidades muito anisotrópicas e

tendem a se comportar como semicondutores, especialmente se um campo elétrico for aplicado ao longo das direções  $\perp D$  e  $\parallel D$ .

Por fim, no que diz respeito às propriedades ópticas, a L-histidina monoclinica revela um grau significativo de anisotropia óptica. Além disso, também destacamos que o cristal da L-histidina monoclinica, apresenta potencial na fabricação de dispositivos nanoeletrônicos e optoeletrônicos.

Contudo, acreditamos que este trabalho permitirá abrir possibilidades para outros estudos desse material, seria interessante também, investigar por exemplo, as propriedades vibracionais do cristal da L-histidina monoclinica. Os resultados mostrados e discutidos aqui podem constituir, também, um estímulo aos que pretendem se envolver nessa área.

# REFERÊNCIAS

---



---

- [1] BASTOS, I. C.V. B. Crescimento de Cristais de L- Asparagina Monohidratada Dopada com Metais de Transição e Propriedades Vibracionais a Altas Temperaturas. 2006. 111 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE.
- [2] GUSMÃO, G. O. M. Estudo das propriedades Vibracionais do aminoácido DL - metionina por espectroscopia raman. 2014. 70 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza- CE.
- [3] SILVA, A. G. Propriedades Estruturais, Eletrônicas, e Vibracionais de Cristais do Ácido aspártico (Asp): Simulações Computacionais no Formalismo DFT. 2015. 206 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, CE.
- [4] PALÁCIOS, R. S. Estudo do aminoácido Glicina em função do pH por espectroscopia Raman. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa Associado de Pós Graduação em Física, Maringá - PR.
- [5] PAIVA, F. M. Propriedades Vibracionais de Cristais de Valina e Ácido Glutâmico Monohidratado na Forma DL. 2017. 172 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE.
- [6] SILVA, J. G. Estudo dos Modos Normais de Vibração de Cristais de DL-Leucina por meio de Espectroscopia Raman. 2011. 61 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE.
- [7] HUANG, Z.; YU, W. LIN, Z. First- principles studies of gaseous aromatic amino acid histidine. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 801 (2006).
- [8] FILHO, J. G. S. Propriedades Vibracionais do Dipeptídeo L, L-Difenilalanina sob Condições Extremas de Temperatura e Pressão. 2017. 141 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE.
- [9] GONÇALVES, R. O. Espalhamento Raman em cristais de L-alanina deuterados sob pressão. 2008. 77 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE.
- [10] HOLANDA, R. O. Propriedades Vibracionais de L-treonina e D- treonina Sob Altas Pressões. 2014. 117 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE.
- [11] VIEIRA, M. C. Propriedades vibracionais e térmicas dos aminoácidos policristalinos ácido L-aspártico e ácido L-glutâmico. 2011. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE.

- [12] AYON, N. J. **Features, roles and chiral analyses of proteinogenic amino acids.** AIMS Molecular Science, 7(3): 229–268. DOI: 10.3934/molsci.2020011. 2020.
- [13] CRUZ, N. S. **Síntese e Caracterização do Cristal de  $\beta$ - Alaninato de Níquel (II).** 2017. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz - MA.
- [14] ARAÚJO, R. L. **Propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais do cristal L-treonina: simulações computacionais no formalismo DFT.** 2017, 71 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte - RN.
- [15] CAETANO, W. S. **Cálculo ab initio de Propriedades Optoeletrônica das L-Alanina.** 2005. 482 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE.
- [16] SILVA, C.B. **Propriedades Estruturais e Vibracionais dos Dipeptídeos L - Alanil - L - Fenilalanina e L, L Dileucina.** Tese (Doutorado em Física), Centro de Ciências, 2019. 134 f. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - Ceará.
- [17] MEDINA, M. A. P. **Efeito de altas pressões e temperaturas em aminoácidos.** 2017. 128 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.
- [18] RÊGO, F.S.C. **Propriedades Vibracionais dos Aminoácidos DL-isoleucina e Ácido DL-glutâmico Monohidratado e do complexo L- leucina oxalato submetidos a altas pressões.** 2019. 172 f. Tese (Doutorado em Física), Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE.
- [19] Lima, J. A., Freire, P. T. C., Melo, F. E. A., Lemos, V., Mendes Filho, J., & Pizani, P. S. (2008). *High pressure Raman spectra of L-methionine crystal.* Journal of Raman Spectroscopy, 39(10), 1356–1363. doi:10.1002/jrs.2005
- [20] Krystyna Krajewska-Grynkiewicz, W. Walczak, T. Kłopotowski. Mutants of *Salmonella typhimurium* Able to Utilize d-Histidine as a Source of l-Histidine, *Journal of Bacteriology*, 105, 2837, 1971.
- [21] FARIA, J. L. B. et al. Raman spectra of L-histidine hydrochloride monohydrate crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 35, n. 3, p. 242–248, 2004.
- [22] R. A. Ingle, Histidine biosynthesis, *Arabidopsis Book*, 9, 1543-8120, 2011.
- [23] NELSON, D. L. and M.M. Cox, *Lehninger, Principles of Biochemistry*. Fouth ed. 2004, New York: Worth Publishers. 848-866, 907-929, 931-1017.
- [24] NELSON, D. L., COX, M. M. L., *Principles of biochemistry*, 3rd Ed., Worth Publishers, New York, 2000, pg 213-272.
- [25] Amir R, Galili G, Cohen H (2018) The metabolic roles of free amino acids during seed development. *Plant Sci* 275:11–18.

- [26] Watford M, Wu G (2018) Protein. Adv Nutr 9:651–653.
- [27] Joaquin F. Perez-Benito, Xavier Julian-Millan. Ligand substitution in chromium (III)-aqua complexes by l-histidine: kinetic resolution of two long-lived intermediates. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (2019) 128:1–22.
- [28] MURRAY, R. K., GRANNER, D. K., MAYER, P. A., RODWELL, V. W., Harper's Illustrated Biochemistry, 26th Ed., McGraw-Hill Medical, New York, 2003, pg 14-60.
- [29] Yongmei Wang, Zongshan Zhao, Jianyuan Qin, Huan Liu, Aifeng Liu, Mengmeng Xu. Rapid in situ analysis of L-histidine and  $\alpha$ -lactose in dietary supplements by fingerprint peaks using terahertz frequency-domain spectroscop. Talanta 208 (2020) 120469.
- [30] Li Xu, Yin Li, Qi Zhou, Xiaohua Deng. A comparative study of the low-frequency vibrations of L-histidine molecule in different solid states. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 224, 117468 (2020).
- [31] Nimmy L. John, Sunila Abraham, D. Sajan, Reji Philip, Nithin Joy, R.Chitra. Molecular structure, NLO properties and vibrational analysis of LHistidine tetra fluro borate by experimental and computational spectroscopic techniques. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 226 (2020) 117615.
- [32] Suresh Sagadevan, R. Varatharajan. Technological Importanceof L-histidine Family of NLO Single Crystals. Materials Physics and Mechanics 18 (2013) 11-17. A.
- [33] S. Suresh, A. Ramanand, D. Jayaraman and P. Mani. Review on Theoretical Aspect of Nonlinear Optics. Rev. Adv. Mater. Sci. 30 (2012)175-183.
- [34] Ben Ahmed, H. Feki, Y. Abid, H. Boughzala, A. Mlayah. Structural, vibrational and theoretical studies of L-histidine bromide. Journal of Molecular Structure 888 (2008) 180–186.
- [35] M. Fleck, V. V. Ghazaryan, L. S. Bezhanova, A. K. Atanesyan, A. M. Petrosyan. New crystals of L-histidine maleates. Journal of Molecular Structure 1035 (2013) 407–415.
- [36] R. Vinayagamoorthy, *et al.* Comparative Study of Properties of L-Histidine and L-Histidine Nickel Nitrate Hexahydrate Crystals Grown by Slow Evaporation. Mechanics, Materials Science & Engineering Journal, Magnolithe, 2017, 9, 10.2412/mmse.83.74.689. hal-01503639.
- [37] V. Revathi, K. Karthik. Growth, spectral, optical, thermal, electrical, mechanical and etching studies of organic single crystal: l-histidinium l-tartrate hemihydrate. Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2018) 29:17323–17332.
- [38] L. Misoguti, *et al.* Optical properties of L-alanine organic crystals. Optical Materials. 6, 147152, 1996.
- [39] G. R. Kumar, *et al.* Growth, structual ans spectral analyses of nonlinear optical L-threonine single crystal. Journal of Crystal Growth. 275, e1947-e1951, 2005.

- [40] G. G. Mulley, *et al.* Effect of partial replacement of Zn with Cd on optical properties of zinc thiourea chloride (ZTN) crystal. Procedia Thecnology, 24, 715-720, 2016.
- [41] P. Koteeswari, *et al.* Crystal grwoth, optical and dielectric properties of L-histidine hydrochloride monohydrate nonlinear optical single crystal. Journal of Materials Characterization and Engeneering. 11, 813-816, 2012.
- [42] P. A. Raj and C. R. Raja. Synthesis, growth, structural, spectroscopic, thermal and optical properties of NLO single crystal: L-threonine zinc acetate. Photonics and Optoelectronics, 2013.
- [43] J. J. Madden, E. L. McGandy, N. C. Seeman, M. M. Harding, A. Hoy. The crystal structure of the monoclinic form of L-histidine. Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 28 (1972) 2382-2389.
- [44] J. J. Madden, E. L. McGandy, N. C. Seeman. The crystal structure of the ortorhombic form of L-(+)-histidine. Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 28 (1972) 2377-2382.
- [45] CARNEIRO, R. F. *et al.* Purification, Biochemical Characterization, and Amino Acid Sequence of a Novel Type of Lection from Aplysia dactylomela Eggs with Antibacterial/Antibiofilm Potential. Marine Biotechnology, v. 000, p. 000, 2017.
- [46] FREIRE, P. T. C. Pressure-induced phase transitions in crystalline amino acids. Raman spectroscopy and X-ray diffraction. In: Lectures Notes of 41st. Course of High-pressure Crystallography, Erice, Itália: [s.n.], p. 165, 2009.
- [47] MENDONÇA, G. L. F. *et al.* Understanding the corrosion inhibition of carbono steel and copperin in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods. Corrosion Science, v. 115, p. 41-55, 2017.
- [48] FREITAS, A. F. **Propriedades Estruturais e Eletrônicas Nanotubos de Carbono, BN Híbridos Bx Cy Nz: Um estudo por Primeiro Princípios.** 2015. 147f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa - PB.
- [49] SOUSA, J. C.F. **Estudo Térmico e Vibracional dos Cristais de B - Alanina pura e dopada com prata.** 2016. 86 f. Dissertação (Programa de Pós - Graduação em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz - MA.
- [50] CARVALHO, J. O. **Estudo de espalhamento raman em cristais de nitrato de monoglicina submetidas a altas pressões.** 81 f. 2015. Dissertação (Ciências dos Materiais/ CCSST), Universidade Federal do Maranhão - UFMA, Imperatriz - MA.
- [51] SANTOS, C. A. A. S. **Estudo de Espalhamento Raman em Cristais de L- Tirosina Hidroclorídrica Submetidos a altas pressões.** 2017, 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz - MA.
- [52] ABAGARO, B. T. O. **Propriedades Vibracionais de Cristais de DL-Leucina e L-Prolina Monohidratada Submetidos a Altas Pressões.** 2012. 115 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Fortaleza - CE.

- [53] RIBEIRO, I. A **Estrutura e dinâmica de contornos de grão no gelo.** 2017. 91 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.
- [54] MOREIRA, E. **Propriedades Estruturais e Optoeletrônicas dos Compostos  $\text{SrSnO}_3$ ,  $\text{Sr}_x \text{Ba}_{1-x} \text{SnO}_3$  e  $\text{BaSnO}_3$ .** 211 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN.
- [55] FILHO, J. B. A. **Propriedades estruturais e magnéticas das duplas perovskitas  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ ,  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  e  $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$ .** 2016, 112 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte.
- [56] FÉLIX, I. M. **Estudo da Estrutura Eletrônica do Grafeno e Grafeno Hidratado.** 2013. 115 f. (Trabalho de Conclusão de Curso - Monografia), Curso de Licenciatura em Física, Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité - PB.
- [57] REIS, A. S. **Estudo das propriedades eletrônicas da polianilina por cálculos de primeiros princípios.** 2016, 104 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus - AM.
- [58] ALBUQUERQUE, A. R. **Estudo químico-quântico do óxido  $\text{Ti}(1-x)\text{Ce}_x\text{O}_{2-\delta}$  na fase anatase.** 2014. 2016 f. Qualificação de Doutorado - Apresentada como exigência na obtenção do título de (Doutor em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa- PB.
- [59] ALMEIDA, R. M. V. S. **Investigação das propriedades optoeletrônicas de compostos de baixa dimensionalidade usando a teoria do funcional da densidade:  $\text{ZnO}$  e  $\text{Al}_2\text{C}$  puros e funcionalizados.** 2017. 82 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador - BA.
- [60] LEAL, R. C. **A Química Quântica na compreensão de teorias de Química Orgânica. The Quantum Chemistry in the understanding of theories of Organic Chemistry.** Química. Nov. Vol.33. São Paulo 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000500037>
- [61] RODRIGUES, E. S. M. **Estudo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) na Propriedades Estruturais e Ópticas de Nanoclusters de Ouro.** 2019. 121 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão - SE.
- [62] CRAMER, J. C. Essentials of Computational Chemistry. Second Edition. Theories and Models. 2004.
- [63] ABREU, H. A. **Estudo de Sistemas Químicos Aplicando-se a Teoria do Funcional de Densidade.** 2004. 163 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG.
- [64] RODRIGUES, C. R. Processos Modernos no Desenvolvimento de Fármacos: Modelagem Molecular. Química Nova na Escola, São Paulo, v. 3, n. 1, p. 43-49, 2001.
- [65] ARROIO, A. *et al.* O Ensino de Química Quântica e o computador na perspectiva de projeto. Quim. Nova, v. 28, n. 2, p. 360-366. 2005.

- [66] JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, New York. – 2nd ed. 2007.
- [67] ALT, M. A. S. **Estudo Mecânico-Quântico de Derivados Metóxi e Hidróxi da Molécula de Benzofuranona**. 2017. 42 f. (Trabalho de Conclusão de Curso), Curso de Bacharelado em Química Industrial, Universidade Federal de Uberlândia - MG.
- [68] PINTO, L. M. C. **A Teoria do funcional da Densidade na Caracterização de Fases Intermetálicas Ordenadas**. 2009. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, Bauru - SP.
- [69] PEREIRA, T. L. **Utilização da Teoria do Funcional da Densidade no Estudo das Propriedades Eletrônicas e Ópticas de Diferentes Ftalocianinas**. 2018. 108 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de Brasília, Brasília - DF.
- [70] HOHENBERG, P., KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136, 864B, 1964.
- [71] KOHN, W., SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140, 1133A, 1965.
- [72] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 1996.
- [73] FRAZÃO, N. F. **Bioquímica Quântica de fármacos Anti-parkinsonianos**. 2012. 350 f. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN.
- [74] COUTINHO, S. S. **Estudo de Primeiros Princípios Bundles de Nanotubo de Nitreto de Boro sob pressão hidrostática**. 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA.
- [75] LIMA, I. P. **Estudo de monocamadas e bicamadas de grafeno dopadas com metais alcalinos e halogênios via DFT**. 2010. 69 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE.
- [76] DANTAS, J. M. **Estudo teórico das propriedades, eletrônicas e ópticas dos compostos BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> e BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**. 2012. 67 f. Tese (Doutorado em Física) - Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal Sergipe, São Cristóvão - SE.
- [77] PAZ, W.S. **Estudo de Vacâncias em Grafeno Via Cálculos de Primeiros Princípios**. 2013. 127 f. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória - ES.
- [78] LINO, A. A. **Propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas de Dióxido de Titânio por primeiros princípios**. 2013. 92 f. Tese (Doutorado em Física) - Apresentado ao curso de Física Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG

- [79] SILVA, B. P. **Propriedades Estruturais, Eletrônicas, Ópticas e Vibracionais do Cristal de Uréia Sob Formalismo DFT.** 2014. 97 f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE.
- [80] GOMES, V. S. **Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do cristal anidro da uracila.** 2014. 117 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Faculdade de Ciências Exatas e Naturais, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte.
- [81] SILVA, M. B. Propriedades Estruturais, eletrônicas e ópticas dos cristais anidros das bases perimídicas: Simulações na teoria do funcional da densidade. 143 f. 2016. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE.
- [82] GOMES, D. S. **Caracterização teórica por simulação computacional do antibiótico tetracíclico  $C_{22} H_{24} N_2 O_4$  usando DFT.** 2018. 81 f. (Trabalho de Conclusão de Curso), Curso de Licenciatura em Física, Centro de Educação e Saúde, Cuité - PB.
- [83] SILVA, A. M. **Estudo Teórico das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Vibracionais de Pontos Quânticos de Silício e Grafeno e Cálculos no Formalismo DFT Aplicados a Cristais de Ácido Úrico.** 2010. 148 f. Dissertação (Mestrado em Física), Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE.
- [84] Payne, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64, 4, 1045 1992.
- [85] D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 2717 2002.
- [86] A. Tkatchenko and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 102, 073005 2009.
- [87] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 1992.
- [88] J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne, and V. Heine, *Phys. Rev. B* 47, 4174 1993.
- [89] B. G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *J. Comput. Phys.* 131, 133 1997.
- [90] Hecel, A., et al. Histidine tracts in human transcription factors: insight into metal ion coordination ability. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*; (2018) 23:81–90, <https://doi.org/10.1007/s00775-017-1512-x>.
- [91] LEITE, L. G. S. **Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas e Ópticas de Nanoestruras  $B_x N_y C_z$ .** Tese (Doutorado em Física), Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Paraíba, 2019. 80 f. João Pessoa - PB.
- [92] CARNEIRO, M. A. **Cálculos de Primeiro Princípio das Propriedades Eletrônicas e Vibracionais de Nanotubos de Carbono funcionalizados ou sobre strain.** 2009, 112 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense. Niterói - RJ.

- [93] NETO, F.W.Q A. **Propriedades Estruturais, Eletrônicas, Óticas e Vibracionais das Ligas  $\text{Ca}_1\text{-x Mg}_x \text{O}$  e  $\text{Ba}_1\text{-y Sry O}$  Via DFT.** 2018. 134 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE.
- [94] PONTES, J. M. **Estudo das Propriedades Optoeletrônica e Vibracionais das Estruturas do PhaBN e dos Nanotubos de Carbono Usando Cálculos DFT.** 2019. 100 f. Dissertação (Física Aplicada) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife - PE.
- [95] HASNIP, P. J. *et al.* Density functional theory in the solid state. Phil. Trans. R. Soc. A 2014 372, 20130270, published 10 February 2014.
- [96] RIBEIRO, G. A. S. **Estudo por primeiros princípios das propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .** 2013. 57 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG.
- [97] NASCIMENTO, R. **Investigação por Primeiros Princípios da Dopagem em Matérias Bidimensionais de Rede Hexagonal: Monocamadas de Grafeno, Nitreto de Boro e Dissulfeto de Molibidênio.** 2015. 160 f. Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG.
- [98] EVANGELISTA, I. D. A. Nitreto de Fosforeno: Cálculos de Primeiros Princípios. 2016. 47 f. Dissertação (Bacharelado em Física) - Universidade Federal Fluminense, Niterói - RJ.
- [99] ARAUJO, J. R. **Estudo quântico Computacional da reação de dissociação do hidrogênio na ligação S-H-H em tiofenóis clorados.** 2018. 55 f. Dissertação (Mestrado em Química- PPGQ) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande - PB.
- [100] RODRIGUES, J. A. O. **Estudo estrutural e vibracional do cristal Tris (glicinato) de cromo (III) monohidratado em função da temperatura.** 2018. 109 f. Dissertação (Ciências dos Materiais/CCSST) - Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz - MA.
- [101] LEVINE, IRA N. Quimica Cúantica. 5.<sup>a</sup> Edición. Person Educación, S. A. Madrid, 2001.
- [102] NETO, J M. H. Cálculos Ab initio de Propriedades, Estruturais, Eletrônicas e Ópticas de Compostos  $\text{CaXO}_3$  ( $\text{X} = \text{Si, Ge, Sn}$ ). 2006, 183 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN.
- [103] NASCIMENTO, S. A. **Caracterização Vibracional, Termodinâmica e Optoeletrônica de Inibidores de Acetylcolinesterase.** 2015. 114 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais e Biotecnologia), Programa de Pós - Graduação em Ciências Naturais e Biotecnologia, Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité - PB.
- [104] MIRANDA, W. D. S. **A Propriedades Eletrônicas, Ópticas e Termodinâmicas de Nanobelts.** 2018. 33 f. Qualificação de Doutorado - Apresentada como requisito parcial na obtenção grau de (Doutor em Física) - Universidade de Brasília, Brasília-DF.
- [105] JUNIOR, E. F A. **Investigação Teórica das Propriedades Estruturais, Eletrônicas de Materiais Bidimensionais Baseados em Nitreto de Alumínio (h-AlN).** 2016. 104 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal da Bahia, Salvador - BA.

- [106] FERREIRA, B. J. E. *et.al.* Estudo de Prospecção em Química Computacional. <https://dx.doi.org/10.9771/cp.v12n3p538>. 2018.
- [107] SANTOS, C.A.S. **Propriedades Eletrônicas, Ópticas e Vibracionais da Região C-Terminal da Fosfolipase A<sub>2</sub> Lys 49**. 2016. 111f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais e Biotecnologia), Universidade Federal de Campina Grande, Cuité - PB.
- [108] GOMES, D. S. **Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas e Estruturais das Heteroestruturas Laterais 2D TMDC-TMDC via DFT**. 2020. 110 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada), Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife - PE.
- [109] PINHEIRO, G. S. **Espectroscopia Vibracional em Cristais de L-histidina**. 2009, 122 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE.
- [110] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. Métodos de química teórica e modelagem molecular. 112 f. 1 ed. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- [111] MAIA, J. R. **Estudo do L-histidinato de níquel (II) monohidratado sob condições extremas de temperatura e pressão por espectroscopia Raman**. 2014, 107 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências. Universidade Federal Ceará, Fortaleza, Ceará.
- [112] MENEZES, A. S. Difração múltipla de raios-X no estudo das propriedades estruturais da L- histidina hidroclorídrica monohidratada. 2006, 78 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP: [s.n.].
- [113] MOURA, G. M. **Sais de L-Histidina: crescimento e caracterização por Difração de raios-X. 2015. 76 f. Dissertação** (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz - MA.
- [114] RAMACHANDRAN, K. I.; DEEPA, G.; NAMBOORI, K. Computational Chemistry and Molecular Modeling. Principles and Applications. DOI 10.1007/978-3-540-77304-7. 2008.
- [115] SHOLL, D. S; STECKEL, J. A. Density Functional Theory. A Practical Introduction. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey Published simultaneously in Canada. 2009.
- [116] MCKELVEY, J. P. Física del estado sólido y de semiconductores. Editorial limusa, S. A. de C. V. Grupo Noriega Editores Balderas 95, México, D. F. 1996.
- [117] RAMALHO, T. C. Informação Quântica e Parâmetros de Ressonância Magnética Nuclear. Rev. Virtual Quim., <http://rvq.sbj.org.br>, 2018.
- [118] SANTOS, A.M.S. **Impacto do átomo de metal nas Propriedades Eletrônicas e Ópticas de Ftalocianinas**. 2016. 112 f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade de Brasília, Brasília-DF.
- [119] FILHO, P. F. F. **Estudo do Espalhamento Raman em cristais de L-Leucina Submetidos a Altas Temperaturas e a Altas Pressões**. 2007. 113 f. Tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza- CE.

- [120] SANTOS, L. S. 2009. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciências), **Um Estudo Ab Initio de Propriedades Estruturais e Mecânicas de Nanofios de Óxido de Magnésio**, Universidade de São Paulo, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, São Paulo- SP.
- [121] COSTA, R. A. 2018. 120 f. Tese (Doutorado em Química), Investigação das Propriedades Vibracionais, Estruturais e Eletrônicas Através de Cálculos DFT e Estudos e Docking Molecular de Alcaloides Isolados de Plantas da Flora Amazônica: Uma Abordagem Teórica para Moléculas Bioativas, Universidade Federal do Amazonas, Manaus- AM.
- [122] SILVA, A. R. 2019. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais), **Propriedades Estruturais e Vibracionais dos Pesticidas Agrícolas Carbaril e Carbofurano: Simulações Computacionais no Formalismo DFT**, Universidade Federal Rural do Semi- Árido, Mossoró- RN.
- [123] SILVEIRA, T. M. 2012 209 f. Dissertação (Mestrado em Física), **Estudo Teórico das Propriedades Espectroscópicas Vibracionais de Agregados Moleculares de Aminoácidos com Água**, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA.
- [124] PEREIRA, A. M. 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química), **Estudo Ab Initio e DFT das Nitrosaminas**, Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciência Exatas e da Natureza, João Pessoa -PB.
- [125] GUIMARÃES, G. B. 2019. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Física), **Estudo Teórico do Composto N Phenyl -1- Naphthylamine Utilizando DFT para a Dosimetria de Radiação por EPR**, Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG.
- [126] SOUZA, E. S. 2018. 119 f. Tese (Doutorado em Física), **Estudo Teórico de Heteroestruturas Baseadas em Materiais Bidimensionais**, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória- ES.
- [127] KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8. Jonh Wirley & Sons, 2005.
- [128] FACHINI, D. **Estudo Teórico da Fotofísica de Estruturas contendo Grupo Tioureia Utilizando o Método TDDFT**. 2017. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.
- [129] LIMA, A. I. A. 2015. 79 f. **Cálculo Ab Initios de Propriedades Eletrônicas e Ópticas do CaSnO<sub>3</sub> e β-Cd (OH)<sub>2</sub>**, Trabalho de Conclusão de Curso, (Graduação em Física), Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité - PB.
- [130] OLIVIER, L. S. A. 2020. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação), **Propriedades Vibracionais e Estruturais do Aminoácido DL- Norvalina**, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza- 2020.
- [131] Neves, I. L A. P. O. *et al.* **Análise Teórica da L- Valina Através de Cálculos de Primeiros Princípios**.
- [132] Olsen, J.S, Gerward. L, **Pressure-induced phase transformations in L-alanine crystals**. ScienceDirect.